Untersuchungen über den Hauptbestandteil des ostindischen Sandelholzöles „Santalol“

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

WURDE

DER HOHEN NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER

EBERHARD-KARLS-UNIVERSITÄT ZU TÜBINGEN

VORGELEGT VON

KURT BODE

GREIFSWALD.

Dissertationen-Druck und Verlag Carl Arnold, Berlin-Wilmersdorf,

Hohenzollerndamm 3.

Preußische Straße 8.

1907.

Angenommen von der Fakultät am 27. Juli 1907.

Meiner lieben Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547025_0096

Ätherische Öle, in denen Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole vorkommen, sind schon seit langer Zeit bekannt. Da die Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$, Kohlenwasserstoffe, nur in flüssigem Zustande in ätherischen Ölen vorkommen, sind sie der Beobachtung der Chemiker anfangs entgangen, während man sich mit den festen Abscheidungen in den Ölen zuerst beschäftigte, da man der Ansicht war, daß diese Körper in reinstem Zustande zu isolieren waren. So finden wir in der Literatur die ersten chemischen Untersuchungen der ätherischen Öle über sogenannte „Campher".

Unter dem Namen Sesquiterpencampher werden kristallisierte Ausscheidungen in ätherischen Ölen verstanden, welche hydriert-cyklischer Natur sind und eine Zusammensetzung $C_{15}H_{24}O$ resp. $C_{15}H_{26}O$ haben. Diese Sesquiterpenalkohole stehen in demselben Verhältnis zu den Kohlenwasserstoffen, wie die Alkohole $C_{10}H_{18}O$ zu den Terpenen.

Doch können wir zu den letzteren auf chemischen Wegen gelangen durch Wasserabspaltung und umgekehrt. Diese synthetisch dargestellten Verbindungen kommen zum größten Teil in den ätherischen Ölen vor, was jedoch bei den durch Wasserabspaltuug resp. Anlagerung gewonnenen Sesquiterpenverbindungen in der Regel nicht der Fall ist. Es sei an das Isocaryophyllenhydrat erinnert.

Die Sesquiterpenalkohole kommen, wie bereits gesagt, zum größten Teil in fester Form vor; sie sind zum Teil

tertiärer Natur, da sie außerordentlich leicht Wasser abspalten.

Was nun das Vorkommen der Sesquiterpenalkohole anlangt, so ist dieses an keine bestimmte Pflanzenfamilie gebunden, sondern die Stammpflanzen, aus denen derartige Öle gewonnen werden, sind über das ganze Pflanzenreich verbreitet. Da die Sesquiterpenalkohole infolge ihres hohen Molekulargewichts zu den höchst siedenden Bestandteilen der ätherischen Öle gehören und die Öle im allgemeinen nur wenig von ihnen enthalten, so hat man ihr Auffinden hauptsächlich der vervollkommneten Technik der Wasserdampfdestillation zu verdanken. Es gibt aber auch Fälle, wo fast das ganze Öl aus Sesquiterpenalkoholen besteht, wie das Sandelholzöl.

Der Siedepunkt der Sesquiterpenalkohole liegt höher wie der der Sesquiterpene, so daß wir hier genau dieselben Verhältnisse haben wie bei den Terpenen, auch im Volumgewicht sind analoge Unterschiede.

Die als Bestandteile in den ätherischen Ölen vorkommenden Sesquiterpenalkohole sind meistens optisch-aktiv, doch gibt es auch wenige inaktive.

Die chemische Natur der Sesquiterpenalkohole zeigt vielfach Übereinstimmung untereinander, die je nach dem Bau des Moleküls bedingt ist. Wir haben primäre, sekundäre, tertiäre Alkohole, so daß wir bei den Oxydationen Aldehyde resp. Ketone erhalten können. Doch muß man sich stets gegenwärtig sein, daß man bei der Oxydation in saurer Lösung Gefahr läuft, Umlagerungen der Sesquiterpenalkohole hervorzurufen. Besonders handelt es sich um neue Ringschlüsse

resp. -sprengungen, worüber aber der Brechungsexponent Aufschluß geben kann, ob wir noch in demselben System sind oder nicht. Auf Grund der Anzahl der in ihnen vorhandenen Ringe und ihres chemischen Verhaltens können wir die Sesquiterpenalkohole in mono-, bi-, tricyclische einteilen, aber bis zum heutigen Tage war es noch nicht gelungen, sie so abzubauen, daß wir zu einem bekannten Molekül kamen und irgend welche Rückschlüsse machen konnten, ebensowenig ist eine Synthese gelungen. Bei den Terpenen und Terpenalkoholen konnten wir die Wahrnehmung machen, daß diese Moleküle in nahem Zusammenhang mit p- und m-Cymol stehen; auch bei den bicyclischen Terpenen und ihren Abkömmlingen konnte ein Zusammenhang mit erwähnten Molekülen konstatiert werden. So ließen sich z. B. Campher, Camphen (Pentoceansystem), das Pinen (Tetroceansystem), das Sabinen (Trioceansystem) in hydrierte p-Cymole, das Caron (Trioceansystem) in m-Cymol überführen. Alle diese monocyclischen und bicyclischen Terpene finden sich unter den Bestandteilen der ätherischen Öle, ebenso Alkohole, Aldehyde, Ketone usw. Ein tricyclisches Terpen hat man bis jetzt noch nicht nachweisen können, doch hat man dasselbe auf künstlichem Wege darstellen können; vgl. Tricyclen Semmler (Ber. **35**, [1902], 1019).

Um noch einmal auf die Molekularrefraktion zurückzukommen, so hat uns diese in der Terpenchemie die weitgehendsten Aufschlüsse gegeben, es sei erinnert an die Terpene der aliphatischen Reihe, die von Semmler mit Hilfe der Molekularrefraktion erschlossen wurde. Wir können aus der Molekularrefraktion sehen, ob wir es mit einem aliphatischen, monocyclischen, bicyclischen oder tricyclischen Terpen zu tun haben, und die Anzahl der doppelten Bindung läßt

sich ebenfalls berechnen. Legt man die Brühlschen Atomrefraktionen der Berechnung zugrunde, die aus den aliphatischen Verbindungen hergenommen waren, zu einer Zeit, wo die Kenntnis der bicyclischen Moleküle eine äußerst mangelhafte war, so konnte bereits Semmler bei der Aufstellung der Konstitution von Tanaceton darauf hinweisen, daß sich bei diesem Molekül eine größere Molekularrefraktion berechnen ließ.

Tschugaeff (Ber. **33**, 3122) berechnete für Tanaceton ein Inkrement von 0,67 im Mittel, während Semmler angibt, daß 0,7 überschritten wird. Brühl hat eine erlaubte Differenz von 0,5 angegeben, die aus verschiedenen Ursachen, wie geringere oder größere Molekulargröße, aus der Dispersion usw. herrühren kann. Im allgemeinen stimmen die Resultate viel schärfer überein. Es wird meist ein Plus von 0,1—0,2 gefunden. Genaue Inkremente für derartige Systeme wie das Tanaceton aufzustellen, ist heute noch nicht möglich, da das Beobachtungsmaterial noch zu gering ist. Jedenfalls kann man annehmen, daß es noch größere Inkremente gibt, die aber nicht an das einer doppelten Bindung von 1,707 heranreichen. Auf Grund dieser Beobachtungen, besonders beim Sabinen, war besondere Vorsicht notwendig, wenn man bei den Sesquiterpenen resp. Alkoholen die Molekularrefraktion heranziehen wollte. Für tricyclische Ringsysteme hatte man dieselbe mit Sicherheit noch nicht berechnet, da für derartige Systeme unter Umständen ein noch größeres Inkrement aufgefunden werden konnte, als bisher überhaupt beobachtet worden war, da sich mit Anhäufung der Ringe die Dichte ändert, also der Brechungsexponent sich auch ändert.

Im ostindischen Sandelholzöl besitzen wir ein Öl, welches zu ca. 90 % aus Sesquiterpenalkohol besteht, und da dieser

auf leichte Weise in ganz reinem Zustande zu erhalten ist, wurde dieser Sesquiterpenalkohol einer näheren physikalischen und chemischen Untersuchung unterzogen.

Geschichte der bisher bekannten Tatsachen über die Bestandteile des ostindischen Sandelholzöles.

Das ostindische Sandelholzöl ist ein aus dem Kernholze der Santalumarten, besonders von Santalum album, ein zu den Santalaceen gehörender Baumstrauch, destilliertes Öl. Der baumartige Strauch ist ein Wurzelschmarotzer; er enthält in seinem Holz ein ätherisches Öl, das besonders reichlich in den Wurzeln vorhanden ist, wie es häufig bei den Koniferenwurzeln der Fall ist, die sehr harz- und ölreich sind. — Das Sandelholz selbst ist schon wegen seines angenehmen und eigenartigen Geruches im Altertume und in vorchristlicher Zeit seit langem im Gebrauch. Es diente zur Anfertigung von Schmuckgegenständen, von Götzenbildern und allerlei Tempeldekorationen, da das Holz von Insekten, die sonst leicht alles zerstören, gemieden wird. Auch seines Wohlgeruches wegen fand es zu Räucherungen im Religions- und Totenkultus Anwendung. Bis in die heutige Zeitrechnung ein in China viel geforderter Räucherungsartikel.

Santalum album ist in Indien heimisch und wird in anderen Ländern kultiviert, so auf Java und Timor. Außer dem ostindischen Sandelholzöl gibt es noch verschiedene andere Sorten, ein südaustralisches Sandelholz, Santalum Preissianum Miqu., ein westaustralisches Sandelholz, Santalum cygnorum Miqu., ein Fidschi-Sandelholz von Santalum Yasi Seem, und ein afrikanisches, dessen Abstammung unbekannt

ist. Mit diesen Sandelholzarten ist aber nicht zu verwechseln das westindische Sandelholz, ein zu den Rutaceen gehörender Baum, Amyris balsamifera.

Nebenbei sei bemerkt, daß das rote Sandelholz, ein bekanntes Farbholz, zu den Leguminosen gehört.

Seit der christlichen Zeitrechnung findet sich die erste Erwähnung des Sandelholzes in dem um die Mitte des ersten Jahrhunderts beschriebenen Periplus des Roten Meeres. (Periplus maris Erythraei Editio Fabricius Leipzig / 1883 / 75; Vincent, Commercie and Navigation of the Ancient in the Indian Ocean, London 1807, Vol. 2 p. 378.)

Im 5. Jahrhundert in den Schriften des Kosmas Indikopleustes. (Christiania topographia in Mignis Patrologiae cursus completus. Series graeca Vol. 88 p. 574 u. 467.)

Von dieser Zeit an wird das Holz in Schriften häufiger erwähnt, hauptsächlich von Reisenden, denen es des Wohlgeruches wegen auffiel. — Im Mittelalter findet man wenig in Schriften und Destillierbüchern angegeben, da das ätherische Öl erst in neuerer Zeit in der Arzneikunde Anwendung findet. — Eine Destillation des Öles ist von Saladin vorgenommen worden (Compendium aromatariorum Saladini vom Jahre 1488 S. 349), Casper Neumann und Dehne (Krells chemisches Journal III / 1810 / 18) ermittelten die Ausbeute an Öl.

P. Chapoteaut (Bl. II, **37**, 303) ist es im Jahre 1882, der das Öl einer chemischen Untersuchung als der erste unterzog. Von diesem Zeitpunkte an wird das Öl häufig Gegenstand einer wissenschaftlichen Untersuchung, besonders haben sich hieran beteiligt: Schimmel & Co., v. Soden und Rojahn, Laboratorium von Heine & Co., Guerbet, Parry, Chapmann u. a.

Das Resultat der bisher bekannten Untersuchungen über das ostindische Sandelholzöl ist folgendes:

Nach Chapoteaut (a. a. O.) besteht das ostindische Sandelholzöl hauptsächlich aus zwei Bestandteilen, und zwar der Hauptmenge nach aus einem Aldehyd $C_{15}H_{24}O$ und einem Alkohol $C_{15}H_{26}O$, der nur in geringerer Menge vorhanden ist.

Phosphorpentoxyd entzieht dem Öle Wasser, wodurch 2 Kohlenwasserstoffe entstehen.

$C_{15}H_{22}$, Sdp. = 245°, und $C_{15}H_{24}$, Sdp. = 260°.

Durch Einwirkung von Wärme erhält er verschiedene Zersetzungsprodukte, die aber nicht charakterisiert sind.

1887 berichtet Rosenberg (Ther. Mon. Schr. Nr. 6) über die therapeutischen Wirkungen des ostindischen Sandelholzöles.

E. J. Parry (Pharm. Journ. 55 / 1895 / 118) war der erste, der sich mit der Bestimmung der alkoholischen Bestandteile des ostindischen Sandelholzöles beschäftigte. Durch halbstündiges Erhitzen mit gleichen Teilen Eisessig auf 150° führte derselbe die alkoholischen Bestandteile in die Essigsäureester über. Durch Verseifen des acetylierten Öles mit einer alkoholischen Kalilauge von bestimmtem Gehalt ermittelte er den Alkoholgehalt und kommt zu dem Resultat, daß sich 83—90% Alkohol, berechnet für $C_{15}H_{26}O$, im Sandelholzöle befinden. Auch die Gegenwart geringer Mengen verseifbarer Bestandteile konnte Parry nachweisen.

Schimmel & Co. (Sch. 1895 II, 41) vereinfachen dieses Verfahren, indem sie das Sandelholzöl anstatt mit Eisessig mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat $1^1/_2$ Stunde gelinde kochen lassen, und finden alsdann einen Gehalt von 93—98% „Santalol“.

Chapman und Burgess (Chem. N. **74**, 65; Proced.

168, 140) kommen 1896 zu der Ansicht, daß der Hauptbestandteil des Sandelholzöles ein Aldehyd sei, genannt „Santalal".

Sdp. = 301 bis 306°, d_{15} = 0,979, $[\alpha]_D$ — 14°42′ Brechungsindex für die Linien C und D = 1,5051 u. 1,5085; M. R. = 66,8. Durch Oxydation mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung erhalten sie eine Säure vom Schmpkt. 76°, die in glänzenden Tafeln kristallisiert, und die „Santalensäure" benannt wird. Durch Wasserabspaltung mit Phosphorpentoxyd entsteht aus dem Aldehyd „Santalal" ein Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{22}$ vom Sdp. $_{25}$ = 140 — 145°, d_{15} = 0,936, α_D im 10mm-Rohr bei 16° = + 5°45′. — In einer zweiten Abhandlung kommen Chapman und Burgess (Soc. **79**/1901/134) auf die Santalensäure zurück, bestimmen den Siedepunkt, die Polarisation und die Zusammensetzung

$C_{13}H_{20}O_2$. Sdp. $_{28}$ = 189°, $\alpha_{D_{20}}$ + 18°05′.

Außerdem stellen sie den Methylester dar,

Sdp.$_{35}$ = 132—134°, d_{15} = 1,0132, α_D = —18°13′;

ein Dibromid $C_{13}H_{18}O_2Br_2$ Schmpkt. 115° und eine Reihe von Salzen.

W. Dulière (J. Pharm. Chim. VI, 7, 553; C. 1898 II, 136) untersucht 1897 eine größere Anzahl von Sandelholzölen verschiedener Herkunft und kommt auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Resultat, daß ein unverfälschtes Sandelholzöl mindestens aus 94% $C_{15}H_{26}O$ bestehen soll.

1898 berichten J. Bloch (Monatshefte für prakt Dermat. XXVI/1898/284) und Richl (Wiener klin. Wch.Schr. XI/1898/1203) über die medizinischen Wirkungen des Sandelholzöles. Siehe auch v. Soden, Arch. d. Ph. **238**/1900/355.

Im Jahre 1899 teilen Schimmel & Co. (Sch. 1899 I, 43) mit, daß das ostindische Sandelholzöl zu 94—98% aus alkoho-

lischen Bestandteilen, die sie „Santalol“ nennen, bestehen. Dieses Rohsantalol wird durch Verseifen gewonnen und unter vermindertem Druck oder unter Anwendung von überhitztem Wasserdampf destilliert. Um ein reines „Santalol“ darzustellen, wurde ostindisches Sandelholzöl zu gleichen Gewichtsteilen mit Phtalsäureanhydrid und Benzol eine Stunde lang auf dem siedenden Wasserbade erwärmt (J. pr. II, **60** / 1899 / 249), der entstandene saure Ester mit Sodalösung geschüttelt und die Lösung alsdann zur Entfernung der nicht mit Phtalsäureanhydrid in Reaktion getretenen Bestandteile mit Äther ausgeschüttelt. Alsdann wird die wäßrige Lösung mit Schwefelsäure angesäuert, um das Natriumsalz des Esters zu zersetzen, und der Ester mit alkoholischer Kalilauge verseift. Der regenerierte Alkohol siedete bei 13 mm Druck zwischen 165 und 173°, die Ausbeute betrug 85 % des Sandelholzöles. Nach wiederholter Fraktionierung stieg die Drehung des Alkohols von — 7° 20′ bis auf — 32° 30′. Nach diesen Resultaten sprechen Schimmel & Co. das rohe Santalol an, als „ein Gemenge zweier Sesquiterpenalkohole, von denen der niedrig siedende optisch inaktiv oder gar rechtsdrehend sein dürfte, während der höher siedende stark linksdrehend ist“.

Die nicht mit Phtalsäureanhydrid in Reaktion getretenen Bestandteile, die aus der Sodalösung ausgeäthert waren, siedeten unter 11 mm Druck bei 132° bis 200° und wurden ebenfalls in verschiedene Fraktionen zerlegt.

1899 sind Schimmel & Co. noch der Ansicht, daß die Sesquiterpenalkohole des Sandelholzöles die Zusammensetzung $C_{15}H_{26}O$ haben.

Zur selben Zeit wie die Arbeiten von Schimmel & Co. veröffentlichen F. Müller und W. Göcke (Pharm. Zeitung 44 / 1899 / 259) die Resultate ihrer Untersuchungen und be-

stätigen das Vorkommen mehrerer Sesquiterpenalkohole im „Santalol"; ferner berichten sie (Arch. d. Pharm. **238**/1900/366) über die nichtalkoholischen Bestandteile.

Parry (Chem. and Drugg. **55**/1899/1023 u. **57**; /1900 165; bezw. Pharm. Journ. **65**, /1900/98) will aus dem „Santalol" ein kristallinisches Phenylurethan vom Schmelzpunkt 237° erhalten haben. Schimmel & Co. bemerken hierzu, daß event. Diphenylharnstoff vorliegen könne, da keine weiteren Angaben folgen.

Guerbet (Compt. r. **130**/1900/417; Bl. III **23**, 217; Journ. de Pharm. et de Chimie VI, 9/1900/244) beschäftigt sich eingehend mit dem Sandelholzöl. Er konstatiert darin:

1. 2 Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$ (α- und β-Santalen).

2. 2 Alkohole von der Formel $C_{15}H_{26}O$, welche er als α- und β-Santalol bezeichnet, von denen das α-Santalol schwach links, während das β-Santalol stark links dreht.

3. Ein Aldehyd $C_{15}H_{24}O$, das Santalal, welches bereits Chapoteaut aufgefunden hatte. Das dazu gehörige Semicarbazon schmilzt bei 212°.

4. Eine Säure $C_{15}H_{24}O_2$.

5. Die Teresantalsäure $C_{10}H_{14}O_2$.

Im Anschluß an ein Referat über diese Arbeit weisen Schimmel & Co. (Sch. 1900 I, 44) darauf hin, daß die Formel $C_{15}H_{26}O$ nicht richtig sein kann. Sie finden nämlich bei der Bestimmung eines aus reinem Santalol dargestellten Santalylacetats einen Gehalt von 103,5% $CH_3COOC_{15}H_{25}$.

In einer größeren Arbeit über das „Santalol" im ostindischen Sandelholzöl kommen von Soden (Arch. d. Pharm. **238**, 353) und v. Soden und Müller (Pharm. Zeitung **44** 258) zu dem Resultat, daß von den sesquiterpenalkoholischen

Bestandteilen des Sandelholzöles dem „α-Santalol“ die Formel $C_{15}H_{24}O$ zukommt, und daß es folgende Eigenschaften habe.

Sdp. = 301 — 302°, Sdp.$_8$ = 155°, d_{15} = 0,977, $\alpha_D = +2°$. — Das „β-Santalol“ $C_{15}H_{24}O$ zeige: Sdp. = 308 — 311°, d_{15} = 0,980, $\alpha_D = -45°$.

Über die weiteren ausführlichen Literaturangaben, namentlich auch über die in geringerer Menge vorkommenden Bestandteile des ostindischen Sandelholzöles, wie z. B. über die Santalene, Teresantalsäure, Santen, Santone usw. vergl. Semmler, Handbuch der ätherischen Öle Bd. III, 244; v. Soden Arch. d. Pharm. **238**, 354, ebenfalls finden sich dort noch weitere Angaben über die physikalischen Eigenschaften, medizinische Verwendung und Derivate von medizinischem und chemischem Interesse.

Fassen wir sämtliche Resultate der Untersuchungen des ostindischen Sandelholzöles zusammen, so haben wir es bis 1900 nur mit Arbeiten zu tun, die die einzelnen Bestandteile des Öles betreffen. Es ergibt sich, daß man teilweise die Hauptbestandteile dieses Öles als Aldehyd oder als Alkohol nach der Formel $C_{15}H_{26}O$ oder $C_{15}H_{24}O$ zusammengesetzt angesehen hat, daß sich ferner diese Bestandteile $C_{15}H_{26}O$ bezw. $C_{15}H_{24}O$ zu ca. 90% und darüber finden, daß schließlich der Rest des Öles ausgemacht wird teilweise von Säuren, Estern, Ketonen und vor allen Dingen von sesquiterpenartigen Bestandteilen. Die Hauptbestandteile werden schlechthin als „Santalol“ bezeichnet. Alle Angaben widersprechen sich mehr oder weniger; nur so viel scheint festzustehen, daß der Hauptbestandteil, das „Santalol“, ein Alkohol ist, der optisch schwach aktiv ist, während der zweite Alkohol, der in geringerer Menge vorkommt, den Lichtstrahl stark nach links dreht.

Über die alkoholische Natur des „Santalols“ gibt Guerbet an, daß sie primär sei, womit die leichte vollständige Esterifizierung, sowie das Verhalten gegen Pthalsäureanhydrid übereinstimmen.

Eigene Untersuchungen.

Wie bereits angedeutet, ist das Santalol, wie es im Handel vorkommt, kein einheitliches Produkt, sondern enthält mehrere Verbindungen, und zwar sind diese, wie die Untersuchungen nunmehr ergeben haben, alkoholischer Natur.

Es sei vorausgeschickt, daß der Hauptbestandteil des „Santalols“ gebildet wird von einem tricyclischen, einfach ungesättigten, primären Alkohol $C_{15}H_{24}O$, daß daneben ein zweiter primärer Alkohol $C_{15}H_{24}O$ vorkommt, der bicyclisch ist, und zwei doppelte Bindungen enthält.

Über die Beziehungen dieser reinen Alkohole zum α- und β-Santalol Guerbets bezw. v. Sodens vergl. weiter unten. Außerdem dürften sich im „Rohsantalol“ bei nicht genügender Reinigung geringe Spuren anderer sauerstoffhaltiger Körper und Kohlenwasserstoffe befinden. Jedoch verschwinden in einem guten „Santalol“, das also zu 100 % verestert wird, diese Kohlenwasserstoffe usw.

Das mir zur Verfügung stehende „Santalol“ von Schimmel & Co. in Miltitz, aus dem Holze von Santalum album durch Wasserdampfdestillation nach vorhergehender Zerkleinerung zu ca. 3—5 % gewonnen und nach dem Phtalsäureanhydridverfahren gereinigt, zeigte:

$$\text{Sdp.}_{10} = 161—168^0,\ d_{20} = 0{,}973,\ n_D = 1{,}50974,$$
$$\alpha_D = -21^0 \text{ (100 mm-Rohr)};$$

das von I. D. Riedel, Berlin, erhaltene zeigte:

$d_{16} = 0{,}9762$, $n_D = 1{,}50974$, $\alpha_D = -18^0\ 30'$ (100 mm-Rohr).

C. H. Best. 0,0964 Sbst.: 0,2889 g CO_2, 0,0937 g H_2O.

$C_{15}H_{24}O$	Ber.	C 81,80,	H 10,9
$C_{15}H_{26}O$	Ber.	C 81,10,	H 11,7
	Gef.	C 81,73,	H 10,8.

Aus obigen physikalischen Daten berechnet sich Mol. Ref. zu 67,3, während Alkohol $C_{15}H_{24}O\mathcal{F} = 65{,}97$ und $C_{15}H_{24}O\mathcal{F}2 = 67{,}67$ verlangt, demnach liegt der Wert zwischen jenem einer doppelten Bindung und jenem von zwei doppelten Bindungen (vgl. weiter unten).

Aus den zahlreichen angestellten Analysen, die namentlich im Wasserstoffgehalt stets übereinstimmten, muß gefolgert werden, daß im „Santalol" im wesentlichen nur Alkohole der Formel $C_{15}H_{24}O$ vorkommen können, und daß, wenn $C_{15}H_{26}O$ überhaupt vorkommt, der Anteil an diesem Alkohol ein nur geringer sein kann.

Aus der Veresterung des „Santalols" und darauf folgenden Verseifung hat man geschlossen, daß fast gegen 100 % alkoholische Bestandteile vorhanden sind. Jedoch ist dieser Schluß nicht ganz einwandsfrei, da sich auch andere Körper, wie z. B. Aldehyde, unter Umständen verestern lassen. Es sei nur an das Citronellal, das hierbei in Isopulegol übergeht, erinnert. In der Tat habe ich auch gefunden, daß, je nachdem die Veresterung vorgenommen wird, bei der alsdann wiederum stattfindenden Verseifung nicht immer dasselbe Ausgangsmaterial zurückgewonnen wird. — Um daher die Frage nach der alkoholischen Natur der Hauptbestandteile des Santalols zu entscheiden, habe ich versucht, das „Santalol" überzuführen in den zum Alkohol gehörigen Aldehyd.

„Santalal“ $C_{15}H_{22}O$.

Gleichzeitig mußte durch eventuelle Darstellung eines Aldehyds sowie kristallisierter Derivate des letzteren nunmehr endgültig die Frage nach der Bruttoformel des „Santalols“ entschieden werden, ob $C_{15}H_{26}O$ oder $C_{15}H_{24}O$ vorliegt.

10 g „Santalol“ werden in ca. 30 g Eisessig gelöst, dazu ca. 4 g Chromsäure, ebenfalls in Eisessig gelöst, unter Schütteln allmählich hinzugefügt und bei eintretender Erwärmung gekühlt. Nachdem die Chromsäurelösung hinzugesetzt ist, wird das Oxydationsprodukt ca. 15—20 Minuten auf einem siedenden Wasserbade erwärmt, bis die Flüssigkeit eine dunkelsmaragdgrüne Färbung angenommen hat. Alsdann gießt man das Ganze in Eiswasser, äthert aus, wäscht den Äther wiederholt mit Wasser und schließlich mit Sodalösung. Der abgesiedete Äther hinterläßt ein Öl, das im Vakuum der fraktionierten Destillation unterworfen wird. Das indifferente Oxydationsprodukt siedet unter einem Druck von 10 mm bei ca. 150—160°. — Ein Reaktionsprodukt aus 60° g „Santalol“ wurde fraktioniert.

Fraktion I. Sdp. $_{10}$ = 150—160°.

d_{20} = 0,995, α_D = — 14° (100 mm-Rohr) Ausb. 12,5 g.

C. H. Best. 0,1365 g Sbst.: 0,4039 g CO_2, 0,1236 g H_2O.

Gef. C 80,6, H 10,6.

Fraktion II. Sdp. $_{10}$ = 160—164°.

d_{20} = 0,992, α_D = — 17° (100 mm-Rohr) Ausb. 18 g.

C. H. Best. 0,1090 g Sbst.: 0,3246 g CO_2, 0,1004 g H_2O.

Gef. C 81,2, H 10,2.

Fraktion III. Sdp. $_{10}$ = 164—175°.

d_{20} = 0,999, α_D = — 21° (100 mm-Rohr) Ausb. 12 g.

Fraktion IV. Sdp. $_{10}$ = 175—215°.

d_{20} = 1,022, Ausb. 5 g.

Es wurden also im ganzen aus 60 g „Santalol“ 47,5 g „Rohsantalal“ erhalten. Alle vier Fraktionen ergaben ein Semicarbazon vom gleichen Schmelzpunkte 230°. Hieraus ist zu sehen, daß bei einmaliger Fraktionierung unmöglich eine Trennung der Bestandteile bewirkt werden kann. — Um zu einem reinen „Santalal“ zu gelangen, wird das Semicarbazon, welches sofort beim Vermischen der Komponenten als dicker Kristallbrei ausfällt, aus Methylalkohol umkristallisiert und dann im Wasserdampfstrom mit Phtalsäureanhydrid zersetzt (Ber. **33**, 3721), da sich herausgestellt hatte, daß Schwefelsäure usw., das Spaltungsprodukt angreifen. Man achte darauf, daß die Zersetzung mit Phtalsäureanhydrid in diesem Falle sehr langsam vor sich geht, so daß dieselbe mit Wasserdampf mehrere Stunden in Anspruch nimmt. — Die Ausbeute an regeneriertem „Santalal“ aus dem Semicarbazon vom Schmelzpunkt 230° betrug ca. 15 g rechtsdrehendes „Santalal“, während, wie aus obigen Daten hervorgeht, die Fraktionen des „Rohsantalals“ sämtlich links drehten. Hieraus ergibt sich, daß dem rechtsdrehenden „Santalal“ linksdrehende Oxydationsprodukte bezw. unverändertes linksdrehendes „Santalol“ beigemengt sein müssen. Das „Santalal“ zeigte:

$$\text{Sdp.}_{10} = 152—155^0,\ d_{20} = 0{,}995,\ n_D = 1{,}51066.$$

Mol.-Ref. Gef. 65,6. Ber. für $C_{15}H_{22}O$ 64,63.

Die optische Drehung schwankte etwas, je nachdem das Semicarbazon mehr oder weniger oft umkristallisiert wurde und je nach der Länge der Dauer der Zersetzung des Semicarbazons durch Pthalsäureanhydrid mit Wasserdampf. Es wurde eine Rechtsdrehung von $+13^0$ bis $+14^0$ (100 mm-Rohr) beobachtet. Um zu entscheiden, ob das „d-Santalal“ einheitlicher Natur ist, wurde wiederholt fraktioniert, doch

es ergaben sich dieselben Werte. Der polarisierte Lichtstrahl wurde gleich stark nach rechts abgelenkt.

C.H.Best. 0,1025 g Sbst.: 0,3093 g CO_2, 0,0928 g H_2O.
$C_{15}H_{22}O$ Ber. C 82,56, H 10,09.
Gef. C 82,30, H 10,06.

Um die Frage nach den Beimengungen des „Santalals" zu entscheiden, wurde die alkoholische Mutterlauge vom festen Semicarbazon nach dem Abfiltrieren der Wasserdampfdestillation unterworfen. Da die Mutterlauge unverändertes „Santalol" und in Alkohol lösliche Semicarbazone sowie noch Anteile vom festen Semicarbazon enthalten konnte, so gingen bei der Wasserdampfdestillation zunächst diejenigen Bestandteile über, die mit Semicarbacid nicht reagiert hatten.

$Sdp._{10} = 142—163^0$, $d_{20} = 0{,}9854$, $n_D = 1{,}50233$
$\alpha_D = -9^0 15'$ (100 mm-Rohr), Ausbeute ca. 4 g.

Nach Zusatz von Phtalsäureanhydrid zu der nunmehr noch restierenden Mutterlauge wurde fraktioniert mit Wasserdampf destilliert. Hierbei ergab sich:

Fraktion I. $Sdp._{10} = 140—157^0$, $d_{20} = 0{,}9933$,
$\alpha_D = +2^0 15'$ (100 mm-Rohr) Ausbeute 6 g.

Fraktion II. $Sdp._{10} = 152—164^0$, $d_{20} = 1{,}007$,
$n_D = 1{,}51066$, $\alpha_D = -9^0 15'$ (100 mm-Rohr) Ausb. ca. 4 g.

Im Kolben blieben verharzte Anteile zurück. Man sieht, daß in der Tat das „Rohsantalal" linksdrehende Anteile enthält, daß andererseits in der Mutterlauge des festen Semicarbazons letzteres noch gelöst enthalten ist, da Fraktion I nach rechts drehte. Die linksdrehenden Beimengungen sind, wie sich aus dem Versuch ergibt, teils alkoholischer Natur, teils sind sie Aldehyde bezw. Ketone. Das „Rohsantalal" mußte deswegen so genau untersucht werden, weil wir es,

wie wir sehen werden, mit mehreren Reihen von Santalolen, also auch Santalalen zu tun haben. Die leichteren alkohollöslichen Semicarbazone des linksdrehenden „Santalals“ konnten natürlich nicht in so reinem Zustande abgeschieden werden, wie das „d-Santalal“, aber aus den Analysen des „Rohsantalals“ geht hervor, daß auch diesem linksdrehenden „Santalal“ die Formel $C_{15}H_{22}O$ zukommt.

Semicarbazon des „Santalals“ $C_{15}H_{22}:N\cdot NH\cdot CONH_2$ in üblicher Weise dargestellt und aus Methylalkohol umkristallisiert, zeigte den Schmelzpunkt 230°, das Rohsemicarbazon zeigte einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt, in dem es schon von ca. 220° ab erweicht.

C.H.Best. 0,0963 g Sbst.: 0,2456 g CO_2, 0,0806 g H_2O.

$C_{16}H_{25}ON_3$ Ber. C 69,81, H 9,1.

Gef. C 69,6, H 9,3.

N-Best. 0,1516 g Sbst.: 20,3 ccm N, t = 21,5°, b = 755 mm

Ber. N 15,3, Gef. 15,11

Santalaloxim $C_{15}H_{22}:NOH$.

Es mußte nun zunächst die Natur des d-„Santalals“ $C_{15}H_{22}O$ festgestellt werden, ob ein Aldehyd oder Keton vorliegt; zu diesem Zwecke wurden das Oxim, Nitril und die Säure darzustellen versucht.

4 g „d-Santalal“ werden mit 5 g Hydroxylaminchlorhydrat und 9 g Natriumbicarbonat — beide zusammen in wenig Wasser gelöst — in alkoholischer Lösung behandelt und 24 Stunden bei 50° stehen gelassen. Alsdann wird die alkoholische Lösung in Wasser gegossen, wobei sich nach einiger Zeit das Oxim fest ausscheidet. Abfiltriert, auf dem Tonteller getrocknet und schließlich aus Petroläther umkristallisiert. Schmp. 104—105°. $Sdp._{10} = 182—185°$.

C. H. Best. 0,1186 g Sbst.: 0,3353 g CO_2, 0,1051 g H_2O.

$C_{15}H_{23}ON$ Ber. C 77,3, H 9,90.

Gef. C 77,1, H 9,84.

Santalalnitril $C_{15}H_{21}N$.

Zur Darstellung des Nitrils wurden 4 g Oxim mit 25 g Essigsäureanhydrid eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht, in Wasser gegossen, ausgeäthert und der Äther gut mit Sodalösung durchgeschüttelt. Das Nitril zeigte:

$Sdp._9 = 162—166^0$, $d_{20} = 0{,}990$, $n_D = 1{,}5033$.

Mol.-Ref. Gef. 64,24, Ber. $C_{15}H_{21}N$ $= 64{,}35$, $a_D = +14^0$ (100 mm-Rohr).

N. Best. = 0,151 g Sbst.: 6 ccm N, $t = 20^0$, $N = 756$ mm.

$C_{15}H_{21}N$ Ber. 6,5, Gef. 5,93.

Santalalsäure $C_{15}H_{22}O_2$.

Das Santalalnitril $C_{15}H_{21}N$ wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift, ca. 3 g Nitril mit 18 g KOH, gelöst in 19 g Äthylalkohol. Die Verseifung war in 12 Stunden beendet. Die alkoholische Lösung wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert und hierdurch wurden der Alkohol und das event. nicht verseifte Nitril entfernt. Das indifferente Produkt siedete unter 10 mm Druck bei 167—180°. Ausbeute ca. 0,5—1 g. — Die wäßrige Lösung enthielt das Kaliumsalz der Säure. Um diese zu erhalten, wurde unter Vorsicht, Kühlung mit kleinen Eisstückchen, mit 50%iger Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Die erhaltene Säure zeigt:

$Sdp._9 = 192—195^0$; sie stellt ein dickflüssiges Öl dar und gibt ein unlösliches Kupfer- und Silbersalz.

C. H. Best. 0,1360 g Sbst.: 0,3817 g CO_2, 0,1099 g H_2O.

$C_{15}H_{22}O_2$ Ber. C 76,9, H 9,4.

Gef. C 76,54, H 8,98.

Santalalsäuremethylester $C_{15}H_{21}O_2CH_3$.

Der Methylester wurde dargestellt, um die physikalischen Eigenschaften der Säure kennen zu lernen. Zu diesem Zwecke neutralisiert man die Säure mit Sodalösung und stellt das Silbersalz dar. Das so dargestellte getrocknete Silbersalz wurde mit Jodmethyl gut durchgeschüttelt und ausgeäthert, der Äther mit Soda gewaschen, um event. freie Säure zu entfernen.

$Sdp._{10} = 160—164^0$, $d_{20} = 1{,}002$, $n_D = 1{,}49097$.

Mol.-Ref. Gef. 71,71 Ber. für $C_{16}H_{24}O_2$ F 70,79.

C. H. Best. 0,1211 g Sbst.: 0,3444 g CO_2, 0,1050 g H_2O.

$C_{16}H_{24}O_2$ Ber. C 77,4, H 9,7

Gef. C 77,56, H 9,63.

Versuch mit Cyanessigsäure (negativ).

Um das „Santalal“ in Form eines anderen festen Derivates zu erhalten, wurden 10 g Rohsantalal nach Tiemann (Ber. **31**, 3328) mit 2 g Natriumhydroxyd und 2,75 g Cyanessigsäure und 20 g Wasser auf der Schüttelmaschine eine Stunde lang geschüttelt. Um alsdann die nicht reagiert habenden Bestandteile zu entfernen, wurde alkalisch ausgeäthert. Die wäßrige Lösung wurde mit Schwefelsäure vorsichtig angesäuert und ausgeäthert, der Äther vollständig entfernt und der Rückstand längere Zeit im Eisschrank stehen gelassen. Leider trat keine Kristallisation ein und konnten aus diesem Grunde keine weiteren Untersuchungen ausgeführt werden. Es soll noch erwähnt werden, daß die wäßrige Lösung eine stark fluoreszierende Eigenschaft hatte.

Reduktion von „d-Santalal“.

3 g Santalal werden in Äthylalkohol gelöst und in der Siedehitze 5—7 g Natrium in Scheiben geschnitten hinzu-

gefügt. Das Reaktionsprodukt, in Wasser gegossen und ausgeäthert, zeigte: $Sdp._{10} = 153—160^0$. Es gingen nur geringe Spuren, ca. 0,7 g über, wie zu erwarten war; da das „Santalal“ ein Aldehyd ist und zum größten Teil Verharzung eingetreten war.

$d_{20} = 0{,}9943$, $n_D = 1{,}50650$, $\alpha_D \cdot 10^0$ (100 mm-Rohr)
Mol.-Ref. Gef. 65,65, Ber. für $C_{15}H_{24}O$ F 65,96.
C. H. Best. 0,1092 g Sbst.: 0,3235 g CO_2, 0,1047 g H_2O.
$C_{15}H_{24}O$ Ber. C 81,8, H 10,9.
Gef. C 80,79, H 10,64.

Da keine Reduktion der doppelten Bindung eingetreten war, so kann diese der CHO-Gruppe nicht benachbart stehen. Das hohe spezifische Gewicht deutet auf einen Ringschluß.

Aus diesen Mitteilungen ergibt sich zur Konstitution des „d-Santalals“, daß wir es im „Santalol“ zweifellos mit einem primären Alkohol zu tun haben. Auf die weitere Anordnung der Kohlenstoffatome im „d-Santalal“ wird weiter unten eingegangen werden. Hier sei nur auf die Molekularrefraktion aufmerksam gemacht. Diese ergibt, daß in „d-Santalal“ und seinen Derivaten mindestens eine doppelte Bindung vorhanden ist, daß aber die Inkremente für zwei doppelte Bindungen nicht ausreichen.

Schon hieraus ist zu ersehen, daß wir es im „d-Santalal“ $C_{15}H_{22}O$ der Hauptsache nach mit einem bicyclischen, einfach ungesättigten Aldehyd zu tun haben.

Oxydation des „Santalals“.

Das „d-Santalal“ wurde mit Kaliumpermanganat (6 Atome Sauerstoff) in Acetonlösung oxydiert. Die Oxydation ging anfangs schnell. 2 Atome Sauerstoff wurden sofort verbraucht,

die vier anderen etwas langsamer innerhalb 2 Stunden. Es resultierte eine Säure vom Sdp.$_{10}$ = 162—163°, die den Schmelzpunkt ca. 68° zeigte und identisch ist mit der später zu erwähnenden Tricycloeksantalsäure $C_{11}H_{16}O_2$. Daneben entstehen jedoch noch andere Säuren.

Bei der Oxydation des „d-Santalals" mit Ozon wurde das später zu erwähnende Tricycloeksantalal $C_{11}H_{16}O$ und ebenfalls eine Tricycloeksantalsäure $C_{11}H_{16}O_2$ erhalten.

Santalylchlorid $C_{15}H_{23}Cl$ und γ-Santalen $C_{15}H_{24}$.

Es wurde versucht, das „Santalol" $C_{15}H_{23}OH$ überzuführen in das Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$, und zwar über das Chlorid.

10 g „Santalol" werden in absolut trockenem Petroläther gelöst und allmählich zu 9,4 g Phosphorpentachlorid, das mit Petroläther überschichtet ist, hinzugelassen. Anfangs tritt gelinde Erwärmung ein, doch ist eine Kühlung nicht notwendig. Um die Reaktion ganz zu vollenden, stellt man das Reaktionsprodukt noch kurze Zeit auf das Wasserbad. Alsdann bringt man das Reaktionsprodukt schnell in einen großen Fraktionskolben und nimmt im Vakuum Petroläther und Phosphoroxychlorid weg. — Das Chlorid zeigt: Sdp.$_{10}$ = 147—155°, d_{20} = 1,0398.

Mit Natrium und Alkohol in der Siedehitze wurde das Chlorid sofort reduziert und gab ein Sesquiterpen. Sdp.$_{9-10}$ = 118—120°, d_{20} = 0,9355, n_D = 1,5042.

Mol.-Ref. = 65,094 Ber. für $C_{15}H_{24}F$ = 64,44.

Obwohl demnach dieses Sesquiterpen, das als γ-Santalen bezeichnet werden soll, ebenfalls nur eine doppelte Bindung aufweist, so soll über seine Zugehörigkeit zum Typus des „d-Santalals" nichts Positives gesagt werden. Es liegt sehr

leicht die Möglichkeit vor, daß der Chlorwasserstoff Invertierungen nach verschiedenen Richtungen hin hervorruft.

C. H. Best. des „γ-Santalens“.

0,1077 g Sbst.: 0,3472 g CO_2, 0,1128 g H_2O.

$C_{15}H_{24}$ Ber. C 88,20, H 11,80.

Gef. C 87,97, H 11,64.

Hierzu ist zu bemerken, daß man nicht vergessen darf, daß bei der Reduktion des Chlorids mit Natrium und Alkohol auch Oxäthyläther entstehen kann, wodurch das Volumgewicht des Kohlenwasserstoffs etwas zu hoch gefunden werden würde.

Reduktion des „Santalols“.

Es war nicht ausgeschlossen, daß im „Santalol“ ein konjugiertes System von 2 doppelten Bindungen vorhanden ist, bezw. daß beim Vorhandensein einer doppelten Bindung die Stellung der letzteren eine derartige sein konnte, daß sie sich wie im Sabinol mit Natrium und Alkohol reduzieren ließ. Aus einer Reihe von angestellten Versuchen soll nur hervorgehoben werden, daß Natrium und Alkohol ohne Einwirkung blieben, daß bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol das Reaktionsprodukt ein etwas geringeres Volumgewicht ($d_{20} = 0{,}9638$ gegen 0,974 des „Santalols“) zeigte, aber nichtsdestoweniger dürfte die Reduktion auf diesem Wege nur äußerst langsam vonstatten gehen.

Als stärkeres Reduktionsmittel wurden Phosphor und Jodwasserstoff verwendet.

6 g „Santalol“ wurden mit 1 g rotem Phosphor und 12 g Jodwasserstoffsäure ($d = 1{,}97$) ca. 1 Stunde lang im Bombenrohr auf 180° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres war ein starker Druck vorhanden. Das Reduktionsprodukt wurde in Wasser

gegossen, Jod mit Natriumthiosulfat entfernt und mit Soda alkalisch gemacht, alsdann ausgeäthert. Der resultierende Kohlenwasserstoff zeigte zweimal über Kalium und Natrium destilliert:

$Sdp._{12} = 125 — 130^0$, $d_{20} = 0{,}8999$, $n_D = 1{,}48712$.

Mol.-Ref. Gef. 65,85. Ber. für $C_{15}H_{26}$ $F = 66{,}54$.

C. H. Best. 0,065 g Sbst.: 0,207 g CO_2, 0,075 g H_2O.

$C_{15}H_{26}$	Ber.	C 87,40,	H 12,60
$C_{15}H_{28}$	Ber.	C 86,54,	H 13,46
	Gef.	C 86,80,	H 12,8.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Jodwasserstoffsäure neben der Reduktion eine Invertierung hervorgerufen hat. Jedoch ist es jedenfalls charakteristisch, daß scheinbar nur 2 Wasserstoffatome aufgenommen worden sind, daß mit anderen Worten nur eine doppelte Bindung reduziert ist, woraus man andererseits schließen könnte, daß im „Santalol“ nur eine doppelte Bindung vorhanden ist, jedoch müssen wir andererseits im Auge behalten, daß doppelte Bindungen des Kerns erst bei höherer Temperatur und längerer Einwirkung reduziert werden dürften.

Erhitzen des „Santalols“ mit und ohne Wasser.

Wallach (Ann. **289**, 339) nimmt eine hydrolytische Spaltung des Pulegons vor und erhält aus diesem Aceton und Methylhexanon. Ein analoger Versuch wurde mit dem Santalol gemacht.

10 g „Santalol“ wurden mit 5 g Wasser in der Bombe auf 250° 12 Stunden lang erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde im Vakuum fraktioniert destilliert.

Fraktion I: $Sdp._{10} = 135 — 155^0$, $d_{20} = 0{,}9740$, $n_D = 1{,}50698$.

Fraktion II: $Sdp._{10} = 155 — 165^0$, $d_{20} = 0{,}9884$, $n_D = 1{,}50974$.

Vergleicht man dieses Ergebnis mit den Spaltungsprodukten, die beim Erhitzen des „Santalols“ mit alkoholischem Kali erhalten wurden (vgl. weiter unten), so hat es wegen des niedrigen Siedepunktes der ersten Fraktion den Anschein, als ob in beiden Fällen der Alkohol $C_{11}H_{18}O$ entstanden ist.

Nach Erhitzen des „Santalols“ im Bombenrohr auf 310° 3—4 Stunden lang zeigte sich beim Öffnen des Rohres ein starker Druck. Bei der fraktionierten Destillation läßt sich ein Anteil abscheiden.

Sdp. $_{10} = 80 — 140°$, $d_{20} = 0{,}9137$, $n_D = 1{,}492$, $\alpha_D \pm 0°$.

Eine zweite Fraktion zeigt:

Sdp. $_{10} = 150 — 170°$, $d_{20} = 0{,}9834$, $n_D = 1{,}50882$,
$\alpha_D = — 1$ bis $— 2°$ (100 mm-Rohr).

C. H. Bestimmung von Fraktion I.

0,0972 g Subst.: 0,3070 CO_2, 0,0994 g H_2O.
Gef. C 86,14, H 11,36.

Die Analyse gibt deutlich zu erkennen, daß wir es auf jeden Fall mit einem Kohlenwasserstoff zu tun haben. Außerdem dürfte eine teilweise Invertierung des „Santalols“ stattgefunden haben.

Oxydation des „Santalols“ mit Kaliumpermanganat.

Von den früheren Versuchen der Oxydation mit Kaliumpermanganat ist zu erwähnen, daß Chapman und Burgess (Proced. **168**/1896/140); Ch. News **74**, 95; Journ. Chem. Soc. **79**/1901/134) eine Säure $C_{13}H_{20}O_2$ erhalten haben, die sie „Santalensäure“ nennen, von der oben bereits gesprochen worden ist.

Meine Resultate sind andere.

Dioxydihydrosantalol (Santalolglyzerin).

10 g Santalol wurden in wäßrigem Aceton gelöst und messerspitzenweise fein gepulvertes Kaliumpermanganat unter fortwährendem Schütteln hinzugefügt. Es wurden 2 Sauerstoffatome = 14,9 g $KMnO_4$ genommen. Nach beendeter Oxydation wurde das Aceton mit Wasserdampf abgeblasen, alsdann die alkalische Lösung ausgeäthert und fraktioniert destilliert.

Fraktion I: $Sdp._{10} = 150 - 170^0$, $d_{20} = 1{,}0107$, $n_D = 1{,}49573$.

„ II: $Sdp._{10} = 170 - 200^0$, $d_{20} = 1{,}0211$, $n_D = 1{,}50513$.

„ III: $Sdp._{10} = 200 - 220^0$.

Fraktion III nochmals fraktioniert.

$Sdp._{10} = 215 - 220^0$.

C. H. Bestimmung von Fraktion III:

0,1653 g Subst.: 0,429 g CO_2, 0,1483 g H_2O.

$C_{15}H_{26}O_3$ Ber. C 70,90, H 10,20.

Gef. C 70,77, H 9,96.

Von Fraktion I wurde ein Semicarbazon in der üblichen Weise dargestellt. Es fällt sofort aus. Aus keinem Lösungsmittel läßt es sich umkristallisieren, da es vollständig unlöslich ist. Zur Analyse wurde es gut mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Schmp. ca 257°.

C. H. Best. 0,1048 g Subst.: 0,2241 g CO_2, 0,0748 g H_2O.

$C_{17}H_{30}O_2N_6$ Ber. C 58,3, H 8,6.

Gef. C 58,31, H 7,93.

Aus der Analyse des Semicarbazons kann man schließen, daß zwei Moleküle Semicarbazidchlorhydrat mit $C_{15}H_{22}O$ reagiert haben, und zwar so, daß sich ein Semicarbazid an das Semicarbazon angelagert hat.

Tricycloeksantalsäure $C_{11}H_{16}O_2$.

Als Hauptprodukt bei der Oxydation des „Santalols“ mit Kaliumpermanganat entsteht die Säure $C_{11}H_{16}O_2$, wenn man ungefähr 5 bis 6 Atome Sauerstoff zur Anwendung bringt. Zur Darstellung der Säure verfährt man am besten folgendermaßen:

Man löst 10 g „Santalol“ in 10 ccm Aceton und fügt sodann so lange Wasser hinzu, bis eine Trübung entsteht, die wieder auf Zusatz von Aceton verschwindet. Die berechnete Menge Kaliumpermanganat wird vorsichtig messerspitzenweise unter guter Kühlung hinzugefügt. Es tritt anfangs sofort Entfärbung ein und leichte Wärmeentwicklung. Nachdem das Kaliumpermanganat alles verbraucht war, was gegen Ende der Oxydation etwas langsamer geht, wird zum Oxydationsprodukt etwas Wasser hinzugefügt und mit Wasserdampf das Aceton abgeblasen, der Manganschlamm heiß abfiltiert, mit heißem Wasser gut gewaschen und schließlich noch mit Äther. Die wäßrige Lösung wird ausgeäthert, um die indifferenten Stoffe zu entfernen. Alsdann wird dieselbe, die nur das Kaliumsalz der Säure enthält, auf dem Wasserbade unter Einleiten von Kohlensäure bis auf 150 ccm eingedampft und nach dem Erkalten unter Hinzufügen von kleinen Eisstückchen mit 50%iger Schwefelsäure angesäuert. Die Säure schied sich sofort fest ab, die nach einiger Zeit abfiltriert und durch Destillation im Vakuum am bequemsten gereinigt wurde. Oder man äthert direkt die angesäuerte Lösung aus. Nach Entfernung des Äthers hinterbleibt die Säure als zäher Sirup, der alsbald erstarrt.

$Sdp._{10} = 165 — 167^0$, $d_{25} = 1{,}071$, Schmp. 68^0.

Kristallisiert man die Säure aus verdünntem Alkohol

bezw. aus Eisessig und Wasser, so läßt sich der Schmelzpunkt auf 71 — 72° erhöhen.

C. H. Best. 0,1142 g Subst.: 0,3064 g CO_2, 0,0951 g H_2O.

$C_{11}H_{16}O_2$ Ber. C 73,70, H 8,89

Gef. C 73,18, H 9,25.

Außer dieser Säure $C_{11}H_{16}O_2$, die als Tricycloeksantalsäure bezeichnet wird, da sie aus dem Tricyclosantalol entsteht, bilden sich bei der Oxydation des „Santalols“ noch höher bis 260° siedende Säuren.

Eine Kohlenwasserstoffbestimmung einer Fraktion: $Sdp._{10}$ = 200 — 220° ergab:

0,1027 g Sbst.: 0,2526 g CO_2, 0,0724 g H_2O.

$C_{11}H_{16}O_3$ Ber. C 67,3, H 8,1.

Gef. C 67,08, H 7,83.

Eine Oxydation des „Santalols“ in wäßriger Lösung ergab dieselben Werte.

Eigenschaften der Säure $C_{11}H_{16}O_2$. — Sie gibt ein unlösliches Kupfer- und Silbersalz. Eine alkoholische Lösung der Säure vom Gewicht 2,5365, welche 1,0777 g Säure enthält und das spezifische Gewicht von 0,8936 hat, dreht im 100 mm-Rohr bei 20° Natriumlicht — 6° nach links, also

$$[\alpha]_D^{20} = -15{,}87°.$$

Das Amid der Tricycloeksantalsäure wurde aus dem Ammoniumsalz, dessen Schmelzpunkt bei 118° liegt, durch Erhitzen in der Bombe auf 180° erhalten.

Schmp. 106°. Zusammensetzung $C_{10}H_{15}CONH_2$.

Das Silbersalz analysiert.

C.H. Best. 0,0979 g Sbst.: 0,1668 g CO_2, 0,0477 g H_2O.

$C_{11}H_{15}O_2Ag$ Ber. C 46,31, H 5,26.

Gef. C 46,46, H 5,42.

Tricycloeksantalsäuremethylester $C_{12}H_{18}O_2$. Aus dem Silbersalz wurde der Methylester dargestellt. $Sdp._{10} = 125 — 128^0$, $d_{20} = 1{,}0164$, $n_D = 1{,}47838$, Mol.-Ref. 54,32, während sich für den Ester $C_{12}H_{18}O_2$ 52,74 berechnet. Die optische Drehung dieses Esters wechselt, indem bald schwach links, bald schwach rechts drehender oder inaktiver Ester gewonnen wurde. Der Ester zeigte $\alpha_D = — 16^0\ 23'$ (100 mm-Rohr) bezw. $\pm 0^0$ bezw. $+ 2^0 30'$ (100 mm-Rohr).

Es dürfte diese Erscheinung damit zusammenhängen, daß in der Tricycloeksantalsäure mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden sind, von denen das eine sich wahrscheinlich neben der Carboxylgruppe befindet. Da nun bei der Oxydation des „Santalols“ mit Kaliumpermanganat die alkalische Lösung eingedampft wird, so ist es sehr leicht denkbar, daß das der Carboxylgruppe benachbarte Kohlenstoffatom in seiner optischen Aktivität beeinflußt wird; daher kommt es auch, daß der Ester bezw. die Säure, die bei der Oxydation des „Santalols“ mit Ozon erhalten wird, nach rechts dreht.

Tricycloeksantalol $C_{11}H_{18}O$. Um den zur Säure zugehörigen Alkohol zu gewinnen, verfährt man nach der Methode von Bouveault und Blanc (C. r. **136**, 1676; **137**, 60, Zentralbl. 1903, II, 418 u. 551), die darin besteht, durch Reduktion mit Natrium und Alkohol in der Siedehitze den Ester in den betreffenden Alkohol überzuführen.

$$C_{10}H_{15}COOCH_3 + 4H = C_{10}H_{15}CH_2OH + CH_3OH.$$

10 g Tricycloeksantalsäuremethylester werden in ca. 40 ccm absolutem Alkohol gelöst und in der Siedehitze ca. 20 g Natrium in Scheiben geschnitten kurz hintereinander hinzugefügt und kräftig geschüttelt. Je stürmischer die Reaktion verläuft, desto besser die Ausbeute an Alkohol. Der Rest des Natriums wird durch absoluten Alkohol, den man in

kleinen Portionen hinzufügt, zerstört. Das Reaktionsprodukt gießt man alsdann in Wasser, äthert aus, wäscht den Äther mit Wasser und destilliert schließlich im Vakuum.

$Sdp._{10} = 130 — 132^0$, $d_{20} = 0{,}9859$, $n_D = 1{,}49478$.

Mol.-Ref. Gef. 49,1. Ber. für Alkohol $C_{11}H_{18}O$ 47,95.

$C_{11}H_{18}OF$ 49,66

α_D wiederum wechselnd, indem erhalten wurde $\alpha_D = — 1^0$, ein zweites Mal $\alpha_D = — 11^0 30$ (100 mm-Rohr). Mit Carbanil wurde kein festes Derivat erhalten.

Das Tricycloeksantalal wurde aus dem eben erwähnten Alkohol durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung erhalten.

$Sdp._{18} = 125 — 130^0$, $d_{20} = 1{,}012$, $n_D = 1{,}498$.

Ein Semicarbazon wurde dargestellt, das jedoch keinen reinen Schmelzpunkt zeigte. Über die weiteren Eigenschaften dieses Eksantalals vergleiche weiter unten Oxydation mittels Ozon.

Oxydation des „Santalols“ mit Ozon.

Tricycloeksantalsäure $C_{11}H_{16}O_2$. Die bisher mitgeteilten Versuche haben mit positiver Gewißheit ergeben, daß im „Santalol“ ein Alkohol $C_{15}H_{24}O$ vorhanden sein muß, der nur eine doppelte Bindung besitzt, und zwar muß diese doppelte Bindung in der Seitenkette stehen, da bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 4 Kohlenstoffatome aboxydiert werden. Der nunmehr übrig bleibende Rest von 11 Kohlenstoffatomen besitzt ein tricyclisches gesättigtes Kohlenstoffskelett. Die doppelte Bindung in der Seitenkette konnte sich nun zwischen dem Kohlenstoffatom, das in der Tricyclo-

eksantalsäure die Carboxylgruppe trägt, befinden, oder aber auch vom Ringe weiter entfernt sein; hierüber gibt die Oxydation mit Kaliumpermanganat keine Aufklärung. Bei den Oxydationen mit Ozon mußte die Sprengung der Doppelbindung in der Seitenkette statt haben, so daß die Stellung dieser doppelten Bindung durch diese Oxydation zur Entscheidung kam.

8 g „Santalol" wurden in der gleichen Menge Benzol gelöst, dazu ca. 8 g Wasser gesetzt und durch das Ganze ein lebhafter Strom von Ozon 3 Stunden geleitet. Das Reaktionsprodukt spezifisch schwerer wie Wasser wurde im Vakuum durch Erhitzen zersetzt, indem die entstandenen Zersetzungsprodukte überdestillierten, und zwar unter einem Druck von 10 mm von ca. 40—250°. Am besten vereinigt man mehrere Destillationen und unterwirft sie einer fraktionierten Destillation.

Fraktion I: $Sdp._{10} = 40 — 80°$;
II: $Sdp._{10} = 100 — 130°$;
III: $Sdp._{10} = 140 — 200°$;
IV: $Sdp._{10} = 200 — 250°$.

Zur Gewinnung der Säure $C_{11}H_{16}O_2$ wurden die beiden letzten Fraktionen längere Zeit tüchtig mit Soda geschüttelt, und um die indifferenten Produkte zu entfernen, ausgeäthert. Die wäßrige Lösung wurde vorsichtig mit Schwefelsäure zersetzt und ausgeäthert. Es resultierte nach Absieden des Äthers eine Säure, welche im Vakuum zeigte: $Sdp._{10} = 164$ bis 166°, Schmp. 68°. Der Tricycloeksantalsäuremethylester $C_{12}H_{18}O_2$ wurde aus dem Silbersalz, wie bekannt, dargestellt.

$Sdp._9 = 124{,}5 - 126^0$, $d_{20} = 1{,}014$, $n_D = 1{,}47838$.

Mol.Ref. Gef. 54,33. Ber. f. Ester $C_{12}H_{18}O_2$ 52,74.

„ „ „ $C_{12}H_{18}O_2$ F 54,44

$\alpha_D = +3{,}30^0$ (100 mm-Rohr).

C.H. Best. 0,1136 g Sbst.: 0,3316 g CO_2, 0,0945 g H_2O.

$C_{12}H_{18}O_2$ Ber. C 74,23, H 9,26.

Gef. C 74,15, H 9,15.

Wir erkennen, daß durch Oxydation des „Santalols" mittels Ozon dieselbe Säure erhalten wird wie bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat. Beide Oxydationen zeigen aber auch fernerhin, daß in dem dieser Säure zugrunde liegenden Kohlenstoffskelett keine doppelte Bindung mehr vorhanden sein kann, denn sonst müßten sowohl Kaliumpermanganat, als auch Ozon die primär in so guter Ausbeute entstehende Säure weiter angegriffen haben.

Behandelt man die Säure $C_{11}H_{16}O_2$ von neuem mit Ozon oder Kaliumpermanganat, so gewinnt man das Ausgangsmaterial unverändert wieder, indem Kaliumpermanganat die Säure nur außerordentlich langsam angreift, Ozon dagegen nicht. Selbst nach stundenlangem Erwärmen der Säure in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat bleibt der größte Teil unangegriffen. Doch gelang es mir, etwas Säure unter sehr großen Schwierigkeiten vom Schmelzpunkt 216—217° zu isolieren.

CH. Best. 0,1136 g Sbst.: 0,2960 g CO_2, 0,0759 g H_2O.

Gef. C 64,56, H 7,42.

0,052 g Sbst. verbrauchten in der Kälte 4,6 1/10 N. Natronlauge; in der Siedehitze wurde nicht mehr verbraucht.

Aus diesen Resultaten ist zu sehen, daß wir es mit keinem einheitlichen Produkte zu tun haben, es muß eine

zweibasische Säure sein, die noch verunreinigt ist, vielleicht mit der Tricycloeksantalsäure. Eine Laktonbildung muß ausgeschlossen sein, da der Laktonring bei der Titration in der Wärme hätte gesprengt werden müssen, was aber nicht eintrat, da nicht mehr 1/10 N. Natronlauge verbraucht wurde.

Für die Beständigkeit der Tricycloeksantalsäure spricht ferner, daß man schon bei der Destillation ihres Kupfersalzes im Vakuum die Säure $C_{11}H_{16}O_2$ wiedergewinnt.

Desgleichen bei der Destillation des Silbersalzes im Kohlensäurestrome nach v. Baeyer (Ber. **17**, 450). Es trat sofort Zersetzung ein, das Salz wurde schwarz und ein Teil destillierte über, der sofort fest wurde, sich in Soda löste, auf Zusatz von Schwefelsäure wieder herauskam und sich als unveränderte Säure $C_{11}H_{16}O_2$ erkennen ließ.

Ferner ließ sich die Säure bei 500° über reduziertes Kupfer im Kohlensäurestrome leiten (Mannich, Ber. **40**, 159). Ich hatte erwartet, eine wasserstoffärmere Säure zu erhalten. $Sdp._{10} = 164 — 166°$.

C. H. Best. 0,1147 g Sbst.: 0,3178 g CO_2, 0,0974 g H_2O.

$C_{11}H_{16}O_2$ Ber. C 73,3, H 8,89.

Gef. C 73,67, H 9,2.

Allerdings muß man hierbei beachten, daß teilweise Invertierung vor sich gehen kann.

Für die Beständigkeit der Säure spricht fernerhin ihr Verhalten bei der Natronschmelze, indem sie hierbei zum größten Teil unverändert bleibt. 5 g Säure wurden eingetragen in 15 g geschmolzenes Natriumhydrat bei 280° unter fortwährendem Umrühren, bis 310° wurde die Temperatur gesteigert und 10 Min. lang gelassen. Die Schmelze auf Kupferblech gegossen und mit Wasser aufgenommen, filtriert, angesäuert, ergab eine Säure vom Schmelzpunkt 68°.

Das Calciumsalz der Säure $C_{11}H_{18}O_2$, im Kohlensäurestrome im Verbrennungsrohr destilliert, gab ein gelbes Öl; $d_{20} = 0{,}922$, $n_D = 1{,}4999$.

Das Öl wurde fraktioniert.

Fraktion I: $Sdp._{11} = -60^0$, $d_{20} = 0{,}879$, $n_D = 1{,}49307$.

C.H.Best. 0,1373 g Sbst.: 0,4449 g CO_2, 0,1304 g H_2O.

Gef. C 87,99, H 10,51.

Fraktion II: $Sdp._{11} = 60 - 100^0$, $d_{20} = 0{,}9134$,

$n_D = 1{,}50836$.

C.H.Best. 0,1197 g Sbst.: 0,3801 g CO_2, 0,1087 g H_2O.

Gef. C 86,6, H 10,06.

Fraktion III; $Sdp._{11} = 100 - 125^0$, (115—123 ^{0})

$d_{20} = 0{,}9733$, $n_D = 1{,}49751$.

C.H.Best. 0,0700 g Sbst.: 0,211 g CO_2, 0,0626 g H_2O.

Gef. C 82,2, H 9,93.

Fraktion I über Kalium destilliert.

$Sdp._{18} = 45—50^0$, $d_{20} = 0{,}872$, $n_D = 1{,}49145$.

Mol.-Ref. Gef. 45,20, Ber. für $C_{10}H_{14}$ 44,83.

C.H.Best. 0,0584 g Sbst.: 0,1187 g CO_2, 0,0554 g H_2O,

$C_{10}H_{14}$ Ber. C 89,55, H 10,45.

$C_{10}H_{16}$ Ber. C 88,24, H 11,76.

Gef. C 88,12, H 10,54.

Fraktion III, mit Semicarbazidchlorhydrat behandelt, gibt ein Semicarbazon, das aus Methylalkohol umkristallisiert wurde; Schmelzpunkt 189—192 ^{0}. Es scheint ein Aldehyd $C_{11}H_{16}O$ entstanden zu sein.

Ein festes Bromderivat der Säure wurde nicht erhalten, trotzdem das Reaktionsprodukt lange Zeit stehen geblieben war.

Oxydation der Säure $C_{11}H_{16}O_2$ mit Chromsäureanhydrid. 5 g Säure wurden in Eisessig gelöst und lang-

sam unter guter Kühlung eine Lösung von 11,2 g Chromsäureanhydrid (= 6 Atome O) in Eisessig hinzugefügt. Es trat bei nicht genügender Kühlung starke Wärmeentwicklung ein. Zum Schluß wurde das Reaktionsprodukt 30 Min. lang auf das siedende Wasserbad gestellt, alsdann in Eiswasser gegossen, ausgeäthert, der Äther mit Wasser und schließlich mit Sodalösung gewaschen. Nach Abdestillieren des Äthers verblieb ein Rückstand, der erstarrte, auf Ton gestrichen, Schmelzpunkt 57° gab und einen stark ausgeprägten cumarinartigen Geruch hatte.

C.H.Best. 0,1054 g Sbst.: 0,2798 g CO_2, 0,0853 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O_2$ Ber. C 72,3, H 8,4.

Gef. C 72,3, H 8,99.

In der angesäuerten alkalischen Lösung wurde nichts weiter gefunden.

Reduktion der Säure $C_{11}H_{16}O_2$. — Die Reduktion der Säure mittels Natrium und Äthylalkohol bezw. Amylalkohol blieb erfolglos. Schloß man aber die Säure mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure (1,97) 6 Stunden bei 200° in ein Bombenrohr ein, so resultierte ein Kohlenwasserstoff, der über Kalium und Natrium destilliert, zeigte:

$Sdp._{12} = 85 - 90°$, $Sdp._{766} = 205 - 212°$.

$d_{20} = 0{,}8681$, $n_D = 1{,}47151$.

C.H.Best. 0,08275 g Sbst.: 0,2619 g CO_2, 0,0957 g H_2O.

$C_{10}H_{18}$ Ber. C 86,96, H 13,04.

$C_{11}H_{20}$ Ber. C 86,85, H 13,15.

Gef. C 86,31 H 12,85.

Ein vollständig hydriertes Naphthalin verlangt nach Beilstein II, 184 den Siedepunkt 173—180°. Da meine gefundenen Werte nicht mit den im Beilstein angegebenen übereinstimmten, so versuchte ich mit Hilfe einer Säure mir ein

Analogon herzustellen. Ich nahm die Naphtoesäure und ließ Jodwasserstoffsäure genau in derselben Weise einwirken.

β-Naphtoesäure ergab einen Kohlenwasserstoff, der über Kalium destilliert, zeigte:

$Sdp._8 = 70 - 75^0$, $d_{22} = 0{,}8738$, $n_D = 1{,}47789$.

C.H.Best. 0,1000 g Sbst.: 0,3202 g CO_2, 0,1140 g H_2O.

Gef. C 87,33, H 12,6.

α-Naphtoesäure lieferte einen Kohlenwasserstoff:

$Sdp._{10} = 68 - 85^0$, $d_{20} = 0{,}8931$, $n_D = 1{,}49145$.

C.H.Best. 0,907 g Sbst.: 0,2916 g CO_2, 0,0970 g H_2O.

Gef. C 87,68, H 12,0.

Nach den Analysenwerten scheint der Kohlenwasserstoff noch nicht vollständig hydriert zu sein, auch das spezifische Gewicht ist ein wenig zu hoch.

Stellen wir die gefundenen Werte der Kohlenwasserstoffe einander gegenüber, so haben wir folgendes Bild:

aus Tricycloeksantals.	α-Naphtoesäure	β-Naphtoesäure
$Sdp._{12} = 85 - 90^0$	$Sdp._{10} = 68 - 85^0$	$Sdp._8 = 70 - 75^0$
$d_{22} = 0{,}8681$	$d_{20} = 0{,}8931$	$d_{22} = 0{,}8738$
$n_D = 1{,}47151$	$n_D = 1{,}49145$	$n_D = 1{,}47789$.

Beim Vergleich der Daten ist es schwer zu sagen, ob die Kohlenwasserstoffe identisch sind, doch hat es den Anschein, daß der aus der β-Säure gewonnene am besten reduziert ist. Weitere Versuche werden darüber entscheiden, ob $C_{11}H_{20}$ vorliegt.

Tricycloeksantalal. Als Hauptprodukt der Oxydation des „Santalals“ mit Ozon entsteht ein Aldehyd $C_{11}H_{16}O$, der in der zweiten Fraktion vom $Sdp._{10} = 100 - 130^0$ enthalten ist. Diese Fraktion zeigt $d_{20} = 1{,}020$, $n_D = 1{,}4976$, $\alpha_D = +2^0$ im 100 mm-Rohr. Doch enthält diese Fraktion nicht

ganz reinen Aldehyd, wie aus der Elementaranalyse hervorgeht.

C.H. Best. 0,1076 g Sbst.: 0,3126 g CO_2, 0,0956 g H_2O.
$C_{11}H_{16}O$ Ber. C 80,50, H 9,75.
Gef. C 79,23, H 9,87.

Durch fraktionierte Destillation gelingt es, den Aldehyd anzureichern in einem Anteil vom Siedepunkt$_{10}$ = 112 — 116°. Daß wir es aber in der Tat mit dem Aldehyd $C_{11}H_{16}O$ zu tun haben, geht hervor aus der Darstellung seines Oxims, Nitrils, sowie der Tricycloeksantalsäure.

Ein Semicarbazon $C_{11}H_{16}$:N.NHCONH$_2$, das bei 152° schmolz, wurde dargestellt. Mit Phtalsäureanhydrid wurde ein Aldehyd regeneriert.

Sdp.$_{10}$ = 112 — 114°, d_{20} = 1,01, n_D = 1,4976.
α_D = 3,30° (100 mm-Rohr).

Das Oxim des Aldehyds wurde in der üblichen Weise dargestellt. 10 g Aldehyd wurden mit 10 g Hydroxylaminchlorhydrat und der entsprechenden Menge Natriumbicarbonat 12 Stunden lang bei 50° in alkoholischer Lösung stehen gelassen.

Sdp.$_{10}$ = 140 — 150°, d_{20} = 1,03, n_D = 1,506, α_D + 1°
(100 mm-Rohr).

Das Nitril der Tricycloeksantalsäure wurde gewonnen durch einstündiges Kochen des Oxims mit Essigsäureanhydrid am Rückfluß.

Sdp.$_{10}$ = 114 — 120°, d_{20} = 1,002, n_D = 1,4881,
Mol.-Ref. Gef. 46,4, Ber. für $C_{11}H_{15}N$ = 46,33 α_D = + 6°
(100 mm-Rohr).

Tricycloeksantalsäure $C_{11}H_{16}O_2$. Das Nitril (5,5 g) läßt sich leicht mit 15 %iger alkoholischer Kalilauge verseifen. Nach 12 Stunden war die Verseifung vollendet. Das Reaktions-

produkt wurde in Wasser gegossen, der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen, alsdann zur Entfernung der indifferenten Stoffe ausgeäthert.

Es resultierte nach dem Ansäuern der wäßrigen Lösung eine Säure vom

$Sdp._9 = 160 — 163^0$, Schmelzpunkt 68^0.

Diese gibt mit der durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat aus dem „Santalol" erhaltenen Säure, sowie mit jener Säure $C_{11}H_{16}O_2$, welche bei der Oxydation des „Santalols" mittels Ozon erhalten wurde, keine Depression. Auch der Methylester dieser Säure, $C_{12}H_{18}O_2$, stimmt mit dem aus den genannten Säuren erhaltenen überein.

$Sdp._{8-9} = 119 — 122^0$. $d_{20} = 1{,}0154$, $n_D = 1{,}47642$,
Mol.-Ref. Gef. 54,24. Ber. für $C_{12}H_{18}O_2 = 52{,}74$.
$C_{12}H_{18}O_2\ F = 54{,}44$.

C.H.Best. 0,1586 g. Sbst.: 0,4310 g CO_2, 0,1375 g H_2O.
$C_{12}H_{18}O_2$. Ber. C 74,23. H 9,26.
Gef. C 74,11. H 9,63.

Laktonartiger Körper. Bei der Verseifung des Nitrils zur Säure und alkalischer Ausätherung konnte ein Körper isoliert werden.

$Sdp._{10} = 100 — 115^0$; Ausbeute betrug ca. 0,75 g.

Das Destillat wurde alsbald fest und zeigte, auf den Tonteller gestrichen, den Schmelzpunkt 109^0. Es hat einen intensiven Geruch nach Fenchylalkohol; vielleicht ist es ein Lakton. Wie oben bereits erwähnt wurde, enthält die Fraktion II:

$Sdp._{10} = 100 — 130^0$ außer dem Aldehyd $C_{11}H_{16}O$ noch andere Bestandteile. Der Kohlenstoffgehalt wird durch diesen Körper allem Anscheine nach heruntergedrückt.

Nor-Tricycloeksantalan $C_{10}H_{16}$.

Um den dem Tricycloeksantalol und seinen Derivaten, also auch dem „Santalol“ zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, der die Muttersubstanz aller dieser Verbindungen darstellt, zu gewinnen, wurden die verschiedensten Versuche angestellt, jedoch alle mit negativem Resultat, wie z. B. die Destillation des Calcium-Silber-Kupfersalzes. Auch das Erhitzen der Säure mit konzentrierter wäßriger Salzsäure in der Bombe führte zu einem anderen Produkte, vgl. weiter unten.

Schließlich gelang es aus der Säure $C_{11}H_{16}O_2$ während der Zersetzung der Ozonide des „Santalols“ im Vakuum Kohlensäure abzuspalten und zu einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ zu gelangen.

Fraktion I: $Sdp._{10} = 40 — 80^0$ teilt sich bei der Zersetzung der Ozonide im Vakuum in zwei Schichten, von denen die obere abgehoben, im Vakuum fraktioniert und schließlich über Kalium destilliert wurde.

$Sdp._9 = 57 — 59^0$, $Sdp._{767} = 183{,}5^0$ (Normalthermometer),

$d_{20} = 0{,}885$, $n_D = 1{,}46856$, $\alpha_D = — 11^0$.

Mol.-Ref. 42,74. Ber. für $C_{10}H_{16} = 41{,}82$

$C_{10}H_{16}\mathcal{F} = 43{,}52$.

C.H.Best. 0,0954 g Sbst.: 0,3040 g CO_2, 0,1022 g H_2O.

$C_{10}H_{16}$ Ber. C 88,20, H 11,8.

Gef. C 87,3, H 12,03.

Zur Polarisation ist zu bemerken, daß in dem Kohlenwasserstoff wahrscheinlich ein asymmetrisches Kohlenstoffatom weniger vorhanden ist als in der Säure $C_{11}H_{16}O_2$, da die Carboxylgruppe abgespalten ist, so daß aus diesem Grunde die Linksdrehung zu erklären ist, während es sonst den Anschein hat, als ob die Tricycloverbindungen von Hause aus

rechts drehen und erst durch Behandlung mit teilweise invertierenden Substanzen die Rechtsdrehung in eine schwache Linksdrehung umzuschlagen scheint.

Die niedrig siedenden Säuren, welche sich in der unteren Schicht befinden, sind spezifisch schwer. Nach erneuter Fraktion wurde erhalten:

$Sdp._{10} = 35 — 60^0$, $d_{20} = 1{,}1031$, $n_D = 1{,}4096$.

C.H.Best. 0,0904 g Sbst.: 0,1432 g CO_2, 0,0568 g H_2O.

Gef. C 43,2, H 6,98,

jedoch wechselte der Kohlenstoffgehalt bei verschiedenen Darstellungsweisen. Die Säure gibt ein verhältnismäßig leicht lösliches Silbersalz, das sich beim Erwärmen stets stark schwärzt.

Umwandlung der Tricyclosantalol- bezw. Eksantalolreihe in die bicyclische Reihe.

Wie bereits oben erwähnt, erhalten wir einmal bei der Oxydation des „Santalols“ mit Chromsäure ein „Santalal“, aus diesem ein Santalaloxim, ein Santalsäurenitril, eine Santalsäure $C_{15}H_{22}O_2$, ferner bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat unter Abspaltung von vier Kohlenstoffatomen eine Eksantalsäure $C_{11}H_{16}O_2$, aus dieser einen Methylester, ein Eksantalol $C_{11}H_{18}O$, ein Eksantalal $C_{11}H_{16}O$ und schließlich bei der Oxydation des „Santalols“ mit Ozon eine identische Eksantalsäure $C_{11}H_{16}O_2$, vor allem ein Eksantal, aus diesem ein Oxim, Nitril, Säure usw.; außerdem gelang es, die Muttersubstanz $C_{10}H_{16}$, das Nor-Eksantalan abzuscheiden.

Allen diesen Verbindungen muß in gleicher Weise der tricyclische Kern des letzteren zugrunde liegen. War diese Ansicht richtig, so müßte es event. gelingen, die tricyclischen gesättigten Moleküle durch Aufspaltung eines Ringes in bicy-

clische, einfach ungesättigte Moleküle überzuführen. Diese Invertierung ist in der Tat verschiedentlich gelungen. Am bequemsten geht man aus von dem Hydrochlor-Bicyclo-Eksantalsäuremethylester $C_{12}H_{18}O_2HCl$.

10 g Tricycloeksantalsäure werden in 30 ccm Methylalkohol gelöst und ein lebhafter Strom von Salzsäuregas bis zur Sättigung unter Kühlung eingeleitet. Nach zwölfstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur gießt man das Ganze alsdann in Wasser, äthert aus, wäscht den Äther mehrere Male mit Wasser und schließlich mit Sodalösung. Nach dem Absieden des Äthers hinterbleibt der gechlorte Ester, der nunmehr im Vakuum überdestilliert wird. Die Ausbeute ist eine quantitative, ca. 10,5 g.

$$Sdp._{9-10} = 154 - 156^0,\ d_{20} = 1{,}101,\ n_D = 1{,}496,$$
$$\alpha_D = +17^0 \text{ (100 mm-Rohr)}.$$

Bicycloeksantalsäure $C_{11}H_{16}O_2$. 10 g Ester werden mit 150 g 10 %iger alkoholischer Kalilauge am Rückfluß 40 Minuten lang verseift. Die Verseifung ist eine quantitative, indem sowohl aus dem gechlorten Ester Salzsäure abgespalten, als auch der Methylester verseift wird. Gießt man nach dem Verseifen die alkoholische Lösung in Wasser und äthert aus, so erhält man keine indifferenten Produkte. Deshalb destilliert man am bequemsten den Alkohol mit Wasserdampf ab und säuert in der Kälte mit Schwefelsäure an. Durch Ausäthern gewinnt man die Säure.

$$Sdp._9 = 164 - 166^0, \text{ Schmelzpunkt } 64^0.$$

Eine alkoholische Lösung der Säure vom Gewicht 2,14371 g, welche 1,0367 g Säure enthält und das spezifische Gewicht $d_{20} = 0{,}9334$ hatte, drehte bei 20° Natriumlicht -17^0 (100 mm-Rohr), also $[\alpha]_D\ 20 = -41{,}81^0$.

Siedepunkt sowohl wie Schmelzpunkt liegen demnach sehr nahe zusammen mit jenem der Tricycloeksantalsäure, auch ist die Schmelzpunktdepression nur eine sehr geringe, jedoch unterscheiden sich die beiden Säuren in der Kristallisation. Während die Tricycloeksantalsäure harte Kristalle aufweist, die schnell auskristallisieren, zeigt die bicyclische weiche und kristallisiert bedeutend langsamer. — Einen großen Unterschied sehen wir in der Polarisation, denn die Tricyclosäure dreht schwach links oder schwach rechts, dagegen steigt in der bicyclischen Säure die Polarisation stark an.

Bei der Salzsäureabspaltung haben wir zwei Möglichkeiten, entweder wird der Wasserstoff von einem benachbarten Kohlenstoff genommen unter Schaffung einer doppelten Bindung, oder aber von einem gegenüberliegenden, also nicht benachbarten, unter Bildung einer Brücke, wodurch ein neuer Ring entsteht. Im ersten Falle müssen wir zu einer bicyclisch ungesättigten Säure kommen, im zweiten hingegen wiederum zu einer tricyclischen Säure. Die Bildung einer Brückenbindung ist unter Anwendung einer heißen alkoholischen Kalilauge von Hause aus unwahrscheinlich; daß wir es aber in der Tat mit einer ungesättigten Säure zu tun haben, geht aus dem Verhalten gegen Kaliumpermanganat und Ozon hervor.

Oxydiert man die neue Säure $C_{11}H_{16}O_2$ mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung in Acetonlösung unter Anwendung von 3 Atomen Sauerstoff, so werden diese drei Sauerstoffatome sofort und ziemlich glatt verbraucht, während die Tricyclosäure noch nach langem Erwärmen auf dem Wasserbade unverändert bleibt. Die alkalische Lösung ausgeäthert hinterläßt einen Rückstand, der auf den Tonteller gestrichen bei 66° schmilzt:

Sdp.$_{10}$ = 154 — 160°, d_{20} = 1,098, n_D = 1,50420.

C. H. Best. 0,1202 g Sbst.: 0,3248 g CO_2, 0,0994 g H_2O.

Gef. C 73,7, H 9,19.

Säuert man die alkalische Lösung der Oxydationsflüssigkeit an, so erhält man eine Säure, die hauptsächlich unter 10 mm Druck bei 200—225° siedet; eine geringe Menge geht etwas niedriger über, konnte also nur noch Spuren vom Ausgangsmaterial enthalten.

Einen gleichen Unterschied sehen wir bei der Behandlung mit Ozon; während die tricyclische Säure unverändert bleibt, wirkt das Ozon auf die bicyclische ein. Bei der Destillation des Ozonids haben wir eine starke Zersetzung und es wird ein Oxydationsprodukt erhalten vom Sdp.$_9$ = 160 — 200°.

C. H. Best. 0,1299 g Sbst.: 0,3348 g CO_2, 0,10166 H_2O.

Gef. C 70,2, H 8,7.

Hieraus geht schon hervor, daß die Säure $C_{11}H_{16}O_2$ nicht mehr vorliegen kann.

Bicycloeksantalsäuremethylester $C_{12}H_{18}O_2$ und Bicycloeksantalol $C_{11}H_{18}O$. Der Bicycloeksantalsäuremethylester wird aus dem Silbersalz der bicyclischen Säure $C_{11}H_{16}O_2$ in der üblichen Weise dargestellt.

Sdp.$_9$ = 125 — 128°, d_{20} = 1,0191, n_D = 1,48809.

Mol.-Ref. Gef. 54,76. Ber. für Ester $C_{12}H_{18}O_2$ F 54,44,

α_D = — 27° (100 mm-Rohr).

Durch Reduktion dieses Esters mit Natrium und Alkohol wird das Bicycloeksantatol dargestellt, wie beim Tricycloeksantatol angegeben worden ist.

Sdp.$_9$ = 130 — 134°, d_{20} = 0,9791, n_D = 1,50051.

Mol.-Ref. 49,84. Ber. für Alkohol $C_{11}H_{18}O$ F 49,65.

α_D = — 22° (100 mm-Rohr).

Aus diesen Angaben für den Ester und Alkohol kann man deutlich sehen, daß Volumgewicht und Siedepunkt in beiden Reihen sehr nahe liegen, daß dagegen der Brechungsexponent in diesen neu dargestellten Verbindungen deutlich auf eine doppelte Bindung hinweist, da wir beide Male ein Plus von 0,2 — 0,3 finden. Ferner kann man auch ein deutliches Ansteigen der Polarisation nach links beobachten.

Bicycloeksantalan $C_{10}H_{15}CH_3$. Um zu Kohlenwasserstoffen zu gelangen, die dem „Santalol" und seinen Derivaten zugrunde liegen, geht man am bequemsten zur Darstellung des Kohlenwasserstoffs der Reihe C_{11}, also der Eksantalolreihe von Tricycloeksantalol $C_{11}H_{18}O$ aus (vgl. oben). 5 g Trocycloeksantalol werden in absolut trockenem Petroläther gelöst und tropfenweise zu 6,4 g Phosphorpentachlorid, welches mit Petroläther überschüttet ist, hinzugelassen. Eine Salzsäureabspaltung tritt alsbald auf. Die Reaktion muß jedoch auf dem Wasserbade zu Ende geführt werden in der Art, daß die ganze Umsetzung ca. 30 Minuten dauert. Nach dem Absieden des Petroläthers und des Phosphoroxychlorids im Vakuum zeigt das entstandene Chlorid:

$$Sdp._{10} = 110 - 114^0,\ d_{20} = 1{,}0083,\ n_D = 1{,}47348.$$

Der Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{18}$ wird durch Reduktion dieses Chlorids mit Natrium und Alkohol in der üblichen Weise dargestellt. Über Kalium und Natrium destilliert, resultierte ein Kohlenwasserstoff vom

$$Sdp._{10} = 72 - 74^0,\ d_{20} = 0{,}871,\ n_D = 1{,}4774.$$

Mol.-Ref. Gef. 48,6, Ber. für $C_{11}H_{18}$ F = 48,1.

C. H. Best. 0,1009 g Sbst.: 0,3230 g CO_2, 0,1106 g H_2O.

$C_{11}H_{18}$ Ber. C 88,0, H 12,0. Gef. C 87,3, H 12,17.

Dieser Kohlenwasserstoff wurde ebenfalls einer Destillation im Verbrennungsrohre über reduziertes Kupfer bei 500° im Kohlensäurestrome (Mannich, Ber. **40**, 159) unterworfen und unverändert wiedergewonnen.

$$Sdp._{10} = 75 - 77^0,\ d_{20} = 0{,}880,\ n_D = 1{,}4674.$$

Die Analyse gab dieselben Werte. Eine Dehydratation, die man erwarten sollte, hatte also nicht stattgefunden.

Beim Einschließen von Kohlenwasserstoff mit der dreifachen Menge wasserfreien Kupfersulfats in ein Bombenrohr unter Erhitzen auf 250° *F*, während 3 Stunden wurde unveränderter Kohlenwasserstoff regeneriert.

Aus diesen Versuchen geht die Beständigkeit des Kohlenwasserstoffes hervor.

Suchen wir uns ein Bild von den mitgeteilten Reaktionen zu machen, so wäre es von Hause aus möglich, daß wir sowohl beim Chlorid $C_{11}H_{17}Cl$ als auch beim Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{18}$ in der tricyclischen Reihe wären. Jedoch spricht die Molekularrefraktion dagegen, so daß aus diesem Grund vorläufig der Kohlenwasserstoff und das Chlorid in die bicyclische Reihe gesetzt sind. Bei der leichten Aufsprengbarkeit des tricyclischen Systems ist es sehr wahrscheinlich, daß die entstehende Salzsäure invertierend eingewirkt hat. Weitere Versuche müssen entscheiden, ob neben der einen Reihe sich bereits Anteile der anderen befinden.

Das Terpen „Nor-Bicycloeksantalan" $C_{10}H_{16}$. Genau so wie eine Ringsprengung durch Salzsäure in der Tricycloeksantalsäure bewirkt worden war, indem sich hierbei der gechlorte Ester bildet, so muß sich auch auf demselben Wege das Terpen $C_{10}H_{16}$, das Nor-Bicycloekansantalan, aufspalten lassen. Der Versuch hat diese Annahme bestätigt.

Chlor-Dihydro-Nor-Bicycloeksantalan $C_{10}H_{17}Cl$. In das in Methylalkohol gelöste Terpen $C_{10}H_{16}$ leitet man bis zur Sättigung einen lebhaften trockenen Salzsäuregasstrom ein und läßt 6 Stunden stehen. Man erhält so das Salzsäureanlagerungsprodukt des Kohlenwasserstoffs. Um dieses zu isolieren, gießt man das Ganze in Wasser, äthert aus und destilliert im Vakuum.

$Sdp._{8-9} = 93 - 96^0$. Das Destillat wird sofort fest, auf Tonteller gestrichen, getrocknet, zeigt es den Schmelzpunkt 63°.

Das Terpen-Nor-Bicycloeksantalan $C_{10}H_{16}$, aus dem Chlorid durch Verseifen mittels alkoholischer Kalilauge dargestellt, hatte die Daten:

$$Sdp._9 = 62 - 64^0, \quad Sdp._{760} = 186 - 189^0.$$

$$d_{20} = 0{,}8827, \quad n_D = 1{,}4779.$$

Mol.-Ref. Gef. 43,59. Ber. für $C_{10}H_{16}$ F 43,52.

$$\alpha_D = - 19^0 \text{ (100 mm-Rohr)}.$$

Vergleichen wir wiederum dieses über das Hydrochlorid erhaltene Terpen $C_{10}H_{16}$ mit dem ursprünglichen Terpen, das als Nor-Tricycloeksantalan angesprochen war, so hat sich das Volumgewicht wenig verändert, dagegen wird der Brechungsexponent größer, so daß ein analoges Verhältnis vorliegt, wie zwischen dem bicyclischen Sabinen und dem monocyclischen Limonen bezw. Terpinen.

Die Molekularrefraktion weist darauf hin, daß im invertierten Terpen eine einfach ungesättigte Verbindung vorliegt.

Das oben erwähnte Chlorid $C_{10}H_{17}Cl$ scheint auch zu entstehen durch Erhitzen der Tricycloeksantalsäure im eingeschlossenen Rohr mit konzentrierter Salzsäure bei ca. 180°, wobei Kohlensäureabspaltung und Salzsäureanlagerung stattgehabt dürfte. Das hierbei entstehende indifferente Produkt siedete unter 100 mm Druck bei 110—130°.

Laktone.

Bei den Versuchen, die Tricycloeksantalsäure mit 50° „iger bezw. konzentrierter Schwefelsäure zu invertieren, erhält man außer der bicyclischen Säure indifferente Verbindungen. 10 g Tricycloeksantalsäure werden mit ca. 25%iger Schwefelsäure am Rückfluß gekocht oder aber mit 50%iger bezw. konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte ca. 10 Minuten lang stehen gelassen. In allen Fällen wird das Reaktionsprodukt in Eiswasser gegossen und ausgeäthert, der Äther mit Sodalösung zur Entfernung der sauren Bestandteile gewaschen. Nach dem Absieden des Äthers zeigt das indifferente Reaktionsprodukt:

$Sdp._{10} = 153 — 154°$, Schmelzpunkt 102°.

C.H.Best. 0,1058 g Sbst.: 0,2862 g CO_2, 0,0878 g H_2O.

$C_{11}H_{16}O_2$ Ber. C 73,23, H 8,89.

Gef. C 73,77, H 9,22.

Wir müssen demnach annehmen, daß sich die Elemente des Wassers unter Sprengung einer Brückenbindung anlagern, worauf alsdann entweder sofort Laktonbildung eintritt, oder aber eine Verschiebung der doppelten Bindung stattfindet. Jedenfalls haben wir es hier mit einem γ- oder δ-Lakton zu tun.

Behandelt man 5 g Tricycloeksantalsäure mit 30 g Eisessigbromwasserstoff (bei 0° gesättigt), läßt 24 Stunden lang stehen und gießt dann in Wasser und äthert alkalisch aus, so resultiert ebenfalls ein Lakton vom $Sdp._{10} = 152$ bis 154°, der Schmelzpunkt liegt aber etwas niedriger wie der des oben beschriebenen Laktons; erst weitere Versuche müssen angestellt werden, um die Existenz eines zweiten Laktons zu beweisen.

Invertierungsversuche mit alkoholischer Kalilauge in der Bombe.

Um eine Spaltung des „Santalols“ an der Stelle der doppelten Bindung auszuführen, analog der Spaltung des Geraniols zu Methylheptenon, wurde das „Santalol“ mit alkoholischer Kalilauge eingeschlossen und erhitzt. Hierbei konnte gleichzeitig eine Invertierung, d. h. eine Sprengung der Brückenbindung, statthaben.

Eine größere Anzahl von Einschließrohren wurden mit je 12 g „Santalol“, 6 g Kaliumhydrat und 8 g Äthylalkohol gefüllt und 2 Stunden lang auf 180° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen und nach dem Ausäthern fraktioniert destilliert.

Fraktion I. $Sdp._{10} = -147^0$.

a) $Sdp._{10} = -120^0$, $d_{20} = 0{,}861$

C.H.Best. 0,0944 g Sbst.: 0,2502 g CO_2, 0,1056 H_2O.

Gef. C. 72,38, H 12,43.

b) $Sdp._{10} = 120 - 140^0$, $d_{20} = 0{,}974$.

α) Vorlauf.

β) $Sdp._{10} = 127 - 135^0$, $d_{20} = 0{,}9743$,
$n_D = 1{,}49668$, $\alpha_D = -21^0 30'$ (100 mm-Rohr).

γ) $Sdp._{10} = 135 - 145^0$.

c) $Sdp._{10} = 140 - 150^0$.

d) $Sdp._{10} = 150 - 160^0$.

Fraktion II $Sdp._{10} = 147 - 170^0$, $d_{20} = 0{,}9624$,
$n_D = 1{,}4981$, $\alpha_D = -1^0 40'$ (100 mm-Rohr).

Fraktion β) $Sdp._{10} = 127 - 135^0$ wurde zwecks weiterer Reinigung der Behandlung nach der Phtalestersäuremethode unterworfen. Der gereinigte Alkohol zeigte alsdann folgende Daten:

$Sdp._{12} = 134 — 139^0$, $d_{20} = 0{,}9738$, $n_D = 1{,}495$.

Mol.-Ref. Gef. 49,7. Ber. für $C_{11}H_{18}O$ $F = 49{,}65$.

C.H.Best. 0,1319 g Sbst: 0,3844 g CO_2, 0,1316 g H_2O.

$C_{11}H_{18}O$ Ber. C 79,51, H 10,84.

Gef. C 79,47, H 11,08.

Acetat des Alkohols. Durch Kochen des Alkohols am Rückfluß mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat eine halbe Stunde lang wurde das Acetat erhalten.

$Sdp._{12} = 142 — 148^0$, $d_{20} = 0{,}987$, $n_D = 1{,}476\,42$.

Mol.-Ref. Gef. 59,45. Ber. für Ester $C_{13}H_{20}O_2$ $F = 59{,}05$.

C. H. Best. 0,1283 g Sbst.: 0,3531 g CO_2, 0,1132 g H_2O.

$C_{13}H_{20}O_2$ Ber. C 75,0, H 9,0.

Gef. C 75,05, H 9,7.

Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung entsteht ein Aldehyd, welcher ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt ca. 132° gibt.

Sdp. des Oxydationsproduktes: 10 mm = 112 — 127°.

$d_{20} = 1{,}0104$, $\alpha_D \pm 0^0$.

Beim Oxydieren polymerisierte sich viel. Es war deshalb viel Hochsiedendes zurückgeblieben und die Ausbeute infolgedessen eine schlechte.

C. H. Best. 0,1277 g Sbst.: 0,3724 g CO_2, 0,1192 g H_2O.

$C_{11}H_{16}O$ Ber. C 80,4, H 9,8.

Gef. C 79,53, H 10,36.

Aus diesen Resultaten kann man folgern, daß das „Santalol“ an der Stelle der doppelten Bindung in der Seitenkette aufgespalten wird und daß event. eine Aufsprengung einer Brückenbindung statthat, da sich die physikalischen Daten usw. sehr jenen des Bicyclocksantalols nähern, doch müssen erst weitere Versuche hierüber die Entscheidung bringen.

Um zu dieser Abspaltung der Kohlenstoffatome an der doppelten Bindung und Bildung eines primären Alkohols ein Analogon zu haben, stellte ich die gleichen Versuche mit dem Zimtalkohol an. Ich erhielt ungefähr 20 % Benzylalkohol, ferner 80 % Phenylpropylalkohol, wie aus dem spezifischen Gewicht und den Kohlenwasserstoffbestimmungen zu berechnen war.

Versuch zur Überführung des Tricyclosantalols in das einfach ungesättigte Bicyclosantalol.

Was in der Tricycloeksantalolreihe gelungen war, nämlich die Brückenbindung mit Salzsäure zu sprengen, gelang beim „Santalol" nur unter sehr großen Schwierigkeiten. Die Verhältnisse lagen hier um so komplizierter, als sich in der Seitenkette noch eine doppelte Bindung befindet und diese stets und ständig bei Einwirkung von Säuren in Reaktion tritt. Ferner war in Betracht zu ziehen, daß die primäre Alkoholgruppe mit Säure ebenfalls reagiert. Aus allen diesen Gründen wurden die verschiedensten Resultate erhalten.

Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine methylalkoholische Lösung von „Santalol", bezw. Santalylacetat bis zur Sättigung und Stehenlassen des Gemisches mehrere Stunden hindurch, scheinen sich nach dem Verseifen mit alkoholischer Kalilauge, ungefähr 30 Minuten, Oxymethyläther gebildet zu haben.

$$\text{Sdp.}_{10} = 145 - 160^0,\ d_{20} = 0{,}958,\ n_D = 1{,}496,$$
$$\alpha_D = -30^0 \text{ (100 mm-Rohr).}$$

Behandlung mit Ameisensäure. Als 20 g „Santalol" mit 40 g konzentrierter Ameisensäure auf dem Wasserbade bis 80° erwähnt wurden, trat plötzlich eine Trübung

ein. Es wurde schnell abgekühlt, das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und alkalisch ausgeäthert.

$Sdp._{12} = 159 — 163°$, $d_{20} = 1{,}000$, $n_D = 1{,}49951$,
$\alpha_D = -2°$ (100 mm-Rohr).

C.H.Best. 0,1400 g Sbst.: 0,4009 g CO_2, 0,1255 g H_2O.

$C_{16}H_{24}O_2$ Ber. C 77,42, H 9,67.
Gef. C 78,09, H 9,95.

Es hatte sich also Ameisensäureester gebildet, der mit alkoholischer Kalilauge, 20 Min. lang, verseift wurde.

$Sdp._{13} = 160 — 170°$, $d_{20} = 0{,}9757$, $\alpha_D = -2°$
(im 100 mm-Rohr).

Behandlung mit Schwefelsäure. 10 g „Santalol" wurden mit 20 g konzentrierter Schwefelsäure unter Eiskühlung gemischt. Es gibt ein braunes festes Produkt, welches verharzt zu sein scheint.

20 g „Santalol" mit 40 g 50%iger Schwefelsäure 5 Min. auf dem siedenden Wasserbade behandelt.

$Sdp._{12} = 158 — 161°$, $d_{20} = 0{,}9729$, $\alpha_D = -20°$
(100 mm-Rohr).

20 g „Santalol" mit 40 g 70%iger Schwefelsäure 5 Min. lang auf dem siedenden Wasserbade.

$Sdp._{12} = 156 — 165°$, $d_{20} = 0{,}9689$, $\alpha_D = -14°$
(100 mm-Rohr).

Behandlung mit Eisessig. 20 g „Santalol" mit 40 g Eisessig auf dem siedenden Wasserbade 30 Min. erwärmt.

$Sdp._{10} = 160 — 162°$, $d_{20} = 0{,}9745$, $\alpha_D = -21°$
(100 mm-Rohr).

Behandlung mit Eisessig und Schwefelsäure. 10 g „Santalol" wurden allmählich in eine Lösung von 20 g

Eisessig und 1 g konzentrierter Schwefelsäure eingetragen und mit einem Thermometer die Wärmereaktion beobachtet. Es trat eine Temperaturerhöhung bis auf 45° ein. Nach 10 Minuten wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert und mit Sodalösung der Äther gewaschen. Nach dem Abdestillieren wurde der Rückstand mit alkoholischer Kalilauge verseift. Neben polymerisierten Anteilen zeigte eine Fraktion:

$Sdp._{10} = 155 — 175°$, $d_{20} = 0{,}981$, $n_D = 1{,}5179$,
$\alpha_D = -28°$ (100 mm-Rohr).
Mol.-Ref. Gef. 67,7. Ber. für $C_{15}H_{24}O_2$ F 2 = 67,67.

Die Invertierungsmethode mit Eisessig und anorganischer Säure ließ sich am besten durchführen.

Aus letzterem Versuch erkennen wir, daß eine Sprengung eines Ringes im tricyclischen Santalol stattgefunden hat, da der Berechnungsexponent ansteigt. Es liegen also hier wiederum analoge Beziehungen im chemischen Verhalten vor, wie bei der Einwirkung von Eisessigschwefelsäure auf Sabinen. Auch letzteres Molekül wird verestert unter Sprengung eines Dreiringes.

Dihydrotricyclo- bezw. -bicycloeksantalolreihe.

Dihydro-Bicyclo-Eksantalsäure $C_{11}H_{18}O_2$. 10 g Hydrochlor-Bicyclo-Eksantalsäuremethylester $C_{10}H_{15}COOCH_3$. HCl wurden in absolutem Alkohol mit Natrium reduziert. Hierbei wird das Chlor gegen Wasserstoff ausgetauscht, ferner tritt Verseifung ein. Die in Freiheit gesetzte Säure zeigt:

$Sdp._{10} = 166 — 169°$. Schmelzpunkt 58° (unscharf).
CH.Best. 0,1462 g Sbst.: 0.3872 g CO_2, 0,1289 g H_2O.
$C_{11}H_{18}O_2$ Ber. C 72,59, H 9,9.
Gef. C 72,22, H 9,8.

Dihydrobicycloeksantalsäuremethylester $C_{12}H_{20}O_2$ und Dihydrobicycloeksantalol $C_{11}H_{20}O$. Die soeben beschriebene Säure $C_{11}H_{18}O_2$ gibt ein Silbersalz, aus dem sich mit Hilfe von Jodmethyl leicht der Methylester darstellen läßt.

$Sdp._9 = 127—132^0$, $d_{20} = 1{,}009$, $n_D = 1{,}48131$.

Mol.Ref. Gef. 55,82. Ber. für $C_{12}H_{20}O_2 = 54{,}93$.

CH. Best. 0,0881 g Sbst.: 0,2380 g CO_2, 0,0808 g H_2O.

$C_{12}H_{20}O_2$ Ber. C 73,5, H 10,2.

Gef. C 73,68, H 10,19.

Das Dihydrobicycloeksantalol wurde aus diesem Ester durch Reduktion in der üblichen Weise erhalten.

$Sdp._{10} = 128 — 133^0$, $d_{20} = 0{,}9724$, $n_D = 1{,}492$.

Mol.Ref. 49,8. Ber. für $C_{11}H_{20}O = 50{,}15$.

Betrachtet man die gefundenen Werte und faßt das Resultat der ganzen Untersuchung zusammen, so ist zweifellos festgestellt worden, daß dem „Santalol“ die Formel $C_{15}H_{24}O$ zukommt. Der Alkohol besitzt primäre Natur, da er durch das Santalalnitril zu Säure verseift werden kann.

Außerdem hat sich herausgestellt, daß diesem Sesquiterpenalkohol ein tricyclisches bezw. bicyclisches System zugrunde liegt. Das tricyclische Santalol $C_{15}H_{24}O$ macht den Hauptbestandteil aus. Es ist ein primärer Alkohol, der in der Seitenkette eine doppelte Bindung hat.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat oder Ozon wurden aus diesem Alkohol unter Abspaltung von 4 Kohlenstoffatomen eine tricyclische Säure $C_{11}H_{16}O_2$ erhalten, außerdem bei der Oxydation mittels Ozon ein tricyclisches Terpen

$C_{10}H_{16}$, welches sich aus der Säure $C_{11}H_{16}O_2$ unter Kohlensäureabspaltung bildet.

Die Molekularrefraktion sämtlicher Derivate des tricyclischen Santalols ergab stets ein Inkrement von nicht ganz einer doppelten Bindung. Es konnte anfangs angenommen werden, daß man es mit einem bicyclischen System, und zwar mit einer doppelten Bindung, zu tun hatte, bis es eben nach außerordentlich großen Schwierigkeiten gelang, Klarheit in diese Untersuchungen durch Behandlung der Eksantalolreihe mit Säuren zu bringen. Hierdurch wurde die Reihe in eine bicyclisch ungesättigte, isomere Reihe invertiert, deren Molekularrefraktion nunmehr das vollständige Inkrement für eine doppelte Bindung ergab.

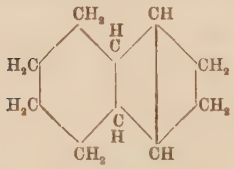
Nach Aufklärung dieser Tatsachen waren viele Schwierigkeiten weggeräumt. Das chemische Verhalten steht auch in vollem Einklang mit dieser Auffassung.

Das tricyclische „Santalol“ konnte durch Invertierung in ein stark linksdrehendes überführt werden. Es war schon früher darauf aufmerksam gemacht worden, daß in dem „Santalol“ (siehe oben) 2 Alkohole von verschiedener Drehung vorkommen. Durch fraktionierte Destillation war es gelungen, beide zu trennen. Ob sich nun das tricyclische zum bicyclischen „Santalol“ verhält wie das α- zu β-„Santalol“, muß dahingestellt bleiben. Jedoch wäre es möglich, daß durch fortwährendes Fraktionieren des „Santalols“ unter gewöhnlichem Druck eine Invertierung des tricyclischen Santalols vor sich geht. Mit anderen Worten, daß der Gehalt an tricyclischem Santalol (α) im Rohsantalol ein größerer ist, als man annimmt. Darüber aber müssen noch weitere Versuche entscheiden.

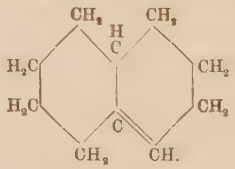
Die Frage nach der Konstitution dieses tricyclischen

Sesquiterpenalkohols ist eine schwierige. Das Nor-Tricycloeksantalan mit seinem Siedepunkte von 183,5° und seinem Volumgewicht 0,885 gibt uns klar zu erkennen, daß wir in diesem Kohlenwasserstoff kein einfaches bicyclisches System haben, wie es im Camphen, Pinen, Sabinen vorliegt, sondern daß event. mit einem von diesen Systemen noch ein Ring verbunden ist. Ein Volumgewicht von 0,885 ist für ein Terpen bis jetzt noch nicht beobachtet worden. Das bicyclische Terpen mit einer doppelten Bindung steht in seinen physikalischen Eigenschaften dem tricyclischen sehr nahe und hat große Ähnlichkeit mit dem Oktohydronaphthalin, denn Siedepunkt und Volumgewicht des Oktohydronaphthalins fallen mit denen des Nor-Bicycloeksantalans zusammen. Wenn man diese Annahme festhält und den beiden Terpenen einen Naphthalinring zugrunde legt, so könnte man eine Brückenbindung im tricyclischen Terpen analog der im Anthracen annehmen, und zwar so, daß bei der Invertierung die Brückenbindung unter Bildung des Oktohydronaphthalins aufgeht.

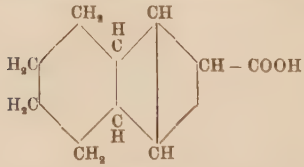
Folgende Formeln sollen den Vorgang deutlicher machen:



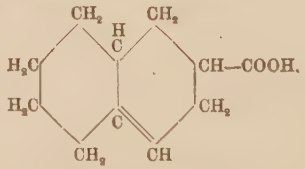
Nor-Tricyclo-Eksantalan



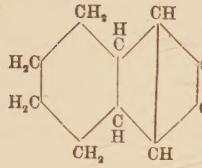
Nor-Bicyclo-Eksantalan.



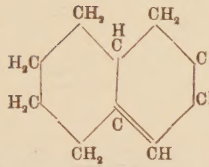
Tricyclo-Eksantalsäure



Bicyclo-Eksantalsäure



Tricyclo-Santalol $C_{15}H_{24}O$ (α Santalol?).



Bicyclosantalol $C_{15}H_{24}O$ (β Santalol?).

Jedoch ist es nicht gelungen, trotz der zahlreichen Versuche, die gemacht wurden, zum Naphthalin oder einem Derivat desselben zu gelangen. Als wichtigstes Ergebnis der Untersuchung muß konstatiert werden:

1. daß man zweifellos die Existenz von tricyclischen Verbindungen unter den Bestandteilen der ätherischen Öle nachgewiesen hat;

2. daß ein großer Teil der Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole sich von einem tricyclischen Terpen ableitet;

3. daß dieses tricyclische Terpen selbst, also die Muttersubstanz vieler Sesquiterpene und deren Derivate, dargestellt wurde.

Vorliegende Arbeit wurde am I. chemischen Institut der Berliner Universität ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. F. W. Semmler, auf dessen Veranlassung ich diese Arbeit unternahm, für die vielseitige Anregung und liebenswürdige Unterstützung bei derselben, sowie für sein fortlaufendes Interesse an meiner wissenschaftlichen Entwicklung meinen ergebensten Dank auszusprechen.